



Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement

Floriant Doungmene

► To cite this version:

Floriant Doungmene. Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112173 . tel-01208142

HAL Id: tel-01208142

<https://theses.hal.science/tel-01208142>

Submitted on 2 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire de Chimie-Physique

THÈSE DE DOCTORAT

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie-Physique

par

Floriant DOUNGME

Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement

soutenue le 19/09/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse : Pedro DE OLIVEIRA Professeur (Université Paris-Sud)

Rapporteurs : Bernold HASENKNOPF Professeur (Université Pierre et Marie Curie, Paris 6)
Marc ROBERT Professeur (Université Paris Diderot, Paris 7)

Examineurs : Cristina FREIRE Professeur (Universidade do Porto, Portugal)
Josep-Maria POBLET Professeur (Universitat Rovira i Virgili, Tarragone, Espagne)
Patrick BERTHET Professeur (Université Paris-Sud)

Dédicace

Je dédie ce travail à :

ma grand-mère DOUNGME Suzanne ;

la famille MOUAFO ;

la famille LONTSI ;

tous mes frères et sœurs ;

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur sacrifice et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura exprimer la profondeur de mes sentiments.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique (LCP) à Orsay au sein de l'équipe « Electrochimie et Photoélectrochimie, sous la direction du **Professeur Pedro DE OLIVEIRA**.

Je remercie Monsieur **Mehran MOSTAFAVI, Professeur à l'Université Paris-Sud**, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire (LCP).

Je tiens à remercier mon directeur de thèse **Monsieur Pedro DE OLIVEIRA, Professeur à l'Université Paris-Sud**, d'avoir accepté de diriger ce travail. Ses conseils, sa disponibilité et ses encouragements m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées durant ces trois années, ainsi que les efforts dans la dernière ligne droite, je le remercie chaleureusement.

Je tiens également à remercier les permanents de l'équipe «Electrochimie et Photoélectrochimie» avec qui j'ai pu travailler. **Monsieur Israël Martyr MBOMEKALLE, Chargé de Recherches au CNRS**, pour les synthèses des POMs, pour toutes les discussions scientifiques enrichissantes et pour sa disponibilité. Je m'adresse également ici à **Madame Anne-Lucie TEILLOUT, Maître de conférences à l'Université Paris-Sud**, pour sa disponibilité, pour ses conseils et pour toutes les discussions scientifiques. Merci aussi pour EndNote, Lucie !

J'exprime ma reconnaissance à **Monsieur Marc ROBERT, Professeur à l'Université Paris Diderot**, et à **Monsieur Bernold HASENKNOPF, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie**, pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Mes remerciements vont également à **Monsieur Patrick BERTHET, Professeur à l'Université Paris-Sud**, **Madame Cristina FREIRE, Professeur à Universidade do Porto (Portugal)**, et **Monsieur Josep-Maria POBLET, Professeur à Universitat Rovira i Virgili de Tarragone (Espagne)**, pour avoir accepté de participer au jury de thèse en qualité d'examineurs.

Je tiens aussi à remercier **Madame Bineta KEITA**, pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de l'équipe de recherche et d'avoir aussi contribué à ma formation. J'ai une pensée pour le regretté **Monsieur Louis NADJO**, qui a également contribué à ma formation.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à :

- **Madame Anne DOLBECQ, Directrice de recherches CNRS** et **Monsieur Pierre MIALANE, Professeur à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines**, pour les synthèses des POMOFs ;

- **Monsieur Xavier LOPEZ, Chercheur à Universitat Rovira i Virgili de Tarragone, (Espagne)** pour les calculs de chimie quantique ;
- **Monsieur Sylvain FRANGER, Maître de conférences à l'Université Paris-Sud,** pour les caractérisations par diffraction des rayons X ;
- **Madame Neus VILA, Maître de conférences à l'Université de Lorraine,** pour les analyses de spectroscopie de photoélectrons X ;
- **Madame Essylt LOUARN, Maître de conférences à l'Université Paris-Sud et Monsieur Joël LEMAIRE, Chargé de Recherches au CNRS,** pour m'avoir formé en spectrométrie de masse ;
- **Monsieur Firasat HUSSAIN, Professeur à University of Delhi (Inde),** pour les synthèses des POMs ;
- **Monsieur Manuel PORTOLES, Post-doc à Arizona State University,** pour les caractérisations de microscopie électronique à transmission.

Je tiens à remercier **Madame Emmanuelle CHAUMIE** et **Monsieur Jean-Louis BOY-MARCOTTE** qui sont ma seconde famille en France.

Mes remerciements vont également à l'endroit de tous les anciens et nouveaux post-docs, thésards et stagiaires du laboratoire avec qui j'ai travaillé. Je pense particulièrement à **Rosa** (merci pour l'accueil au labo et pour tous tes conseils), **Sayonara** (merci pour les semi-conducteurs), **Loic** (le Bill Gates de l'équipe Electrochimie), **Fadila, Mariem, Charyle, Khlifi.**

Je remercie **Yanick, Christian, Erique,** les membres des associations Kamer-Futuris et Kamer-Family pour leurs soutiens et encouragements. A toi **Solange** (Coco, elle se reconnaîtra), je te dédie également ce travail. Merci pour ton soutien durant les moments difficiles.

La famille **PIANKEU** et la famille **KANA,** pour leurs encouragements et leur assistance, ainsi que mes frères et sœurs : **Joelle, Alain, Nelice, Mireille, Franklin, Durelle.**

Enfin, c'est l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie-Physique, permanents et non permanents, ainsi que tous ceux qui ont contribué même de loin à la réalisation de cette thèse, qu'il me faut remercier.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur les polyoxométallates (POMs)

I- Définition et formation des polyoxométallates (POMs)	8
II- Les structures classiques	10
II-1. La structure de Keggin ($M/X = 12/1$)	10
II-2. La structure de Wells-Dawson ($M/X = 18/2$)	13
III- Les autres structures des polyoxométallates	16
III-1. Les Polyoxométallates dérivant des structures classiques	16
III-2. Les autres structures: molécules "géantes" et systèmes infinis à base de POMs	18
IV- Les principales propriétés des polyoxométallates	22
V- Les applications des polyoxométallates	25
Conclusion	31
Références bibliographiques	32
Liste des schémas	36
Liste des figures	36

Chapitre II : Etudes expérimentales et théoriques (DFT) des POMs **$[(FeOH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ et $(MOH_2)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ ($M = Cr^{III}, Mn^{III}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}$ et $X = As^V$ ou P^V)**

I-Contexte	40
II- Synthèse des POMs	42
II-1. Synthèse des précurseurs	42
II-2. Synthèse des POMs de type « Sandwich » tétra-nucléaire à partir du précurseur $[(NaOH)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ ($M = Cr^{III}, Mn^{III}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}$)	47
II-3. Synthèse des POMs de type « Sandwich » tétra-nucléaire à partir du précurseur $[(NaOH)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$	50

III- Etudes électrochimiques des composés synthétisés	52
III-1. Etude électrochimique du précurseur tri-lacunaire $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ et du composé parent saturé $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	53
III-2. Caractérisation électrochimique de $[(NaOH)_2Fe^{III}_2(X_2W_{15}O_{56})]^{16-}$	54
III-3. Etudes électrochimiques des composés $[(MOH)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ et $[(FeOH)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$	55
IV- Etudes théorique (DFT) des composés $[(FeOH)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ et $[(MOH)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$	62
IV-1. Principes généraux	62
IV-2. Type de base et paramètres utilisés	63
IV-3. Résultats des calculs DFT	64
Conclusion	71
Références bibliographiques	72
Liste des tableaux	74
Liste des figures	74
Annexe 1	76

Chapitre III : Applications électro-catalytiques des Polyoxométallates de type « Sandwich » mixtes Fe-Cu pour la réduction des nitrites et de l'oxygène moléculaire

I-Contexte	90
II- Conduite des manipulations d'électrochimie	93
III- Etudes électrochimiques et électro-catalytiques en milieu sulfate	94
III-1. Caractérisations électrochimiques à pH = 3	94
III-2. Caractérisations électrochimiques à pH = 2	96
III-3. Etudes par la microbalance à cristal de quartz (MCQ) couplée in-situ à l'électrochimie	98
III-4. Réduction électro-catalytique des ions NO_2^- : effet bénéfique des centres Cu^{II}	99
IV- Etudes électrochimiques et électro-catalytiques en milieu phosphate : influence du pH	102
IV-1. Etude du comportement redox en milieu phosphate en fonction du pH	103
IV-2. Influence du pH sur les propriétés électro-catalytiques	106
Conclusion	115
Références bibliographiques	116

Liste des tableaux	118
Liste des figures	118
Annexe 2	121

Chapitre IV : POMOFs pour la réduction électro-catalytique des protons (H⁺)

I-Contexte	127
II-Présentation des POMOFs étudiés	129
II-1. Présentation de la brique $\{\epsilon\text{-P}^{\text{V}}\text{Mo}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$	129
II-2. Différents ligands utilisés	130
II-3. Structures des POMOFs étudiés	131
III- Etudes électrochimiques des nouveaux POMOFs et application à la réduction électro-catalytique des protons	135
III-1. Comportements électrochimiques des POMOFs	135
III-2. Applications électro-catalytique des POMOFs pour la réduction des protons	139
Conclusion	145
Références bibliographiques	146
Liste des tableaux	148
Liste des figures	148
Annexe 3	150

Chapitre V : Matériaux composites à base de POMs aux propriétés photo-catalytiques et électro-catalytiques améliorées

I- Contexte	156
II- Matériaux composites pour la dépollution	158
II-1. Les POMs utilisés	158
II-2. Les matrices vertes utilisées	159
II-3. Synthèse des matériaux hybrides POM/polymère (POM@P _i) et POM/monomère (POM@M _i)	162
II-4. Caractérisation des hybrides organo-inorganiques et de leurs composants	162
II-5. Application des matériaux hybrides POM@P _i et POM@M _i pour la protection de l'environnement	166

III- Nanoparticules supportés sur le composite à base de POM : synthèse et application en électro-catalyse.	174
III-1. Synthèse des matériaux composites 1, $\text{TiO}_2@1$ et $\text{Ag}@\text{TiO}_2@1$ ($1 = \text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$)	176
III-2. Caractérisations des matériaux composites synthétisés	177
III-3. Applications électro-catalytiques des matériaux composites synthétisés	188
Conclusion	199
Références bibliographiques	200
Liste des tableaux	203
Liste des figures	203
Annexe 4	205
 Conclusion générale	 209
 Annexe générale	 212
 Résumé / Abstract	 227

Liste des abréviations

0D : Zéro dimension ou moléculaire

1D : Une dimension

2D : Deux dimensions

3D : Trois dimensions

1 : Anion $\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}^{33-}$ incorporé dans le poly(1-(4-vinylbenzyl)-3-méthylimidazolium)

AO7 : Acide Orange 7

bdc : 1,4-benzènedicarboxylate

bim : Benzimidazole

biphen : Biphényl-4,4' dicarboxylate

CFC : Cubique à faces centrées

CPC : Coulométrie à potentiel contrôlé

CAT : Efficacité catalytique

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

CV : Voltamogramme cyclique

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DRX : Diffraction des rayons X

ECS : Electrode au calomel saturé en KCl

EPC : Electrode à pâte de carbone

ERH : Electrode réversible à hydrogène

ESH : Electrode standard à hydrogène

E^{0'} : Potentiel standard apparent

E^{ox} : Energie de l'état oxydé

E^{red} : Energie de l'état réduite

ER : Energie de réduction à un électron

ΔE^{ox} : Différence d'énergie entre deux isomères à l'état oxydé

ΔE^{red} : Différence d'énergie entre deux isomères à l'état réduit

ΔER : Différence entre les énergies de réduction à un électron

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique

E_{pa} : Potentiel de pic anodique

E_{onset} : Potentiel de début effectif de la réaction

HF: Hartree-Fock

HPA : Hétéropolyanion

I_{pc} : Courant de pic cathodique

I_{pa} : Courant de pic anodique

IPA : Isopolyanion

IRFT : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

isop : Isophtalate

MCQ : Microbalance à cristal de quartz

MET : Microscopie électronique à transmission

M_i : Monomère liquide ionique de numéro i (avec i = 1 ; 2 ; 3)

MOF : Metal organic frameworks

PANI : Polyaniline

PHP : Potassium hydrogen phthalate

P_i : Polymère liquide ionique de numéro i (avec i = 1 ; 2 ; 3)

POM: Polyoxométallate

POMOF : Polyoxometalates connected with organic frameworks

PVA : Alcool polyvinylique

QPVP : Polyvinylpyridine quaternisée

R.E.H. : Réaction d'évolution de l'hydrogène

R.R.O. : Réaction de réduction de l'oxygène

SPEE : Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

SPX : Spectroscopie de photoélectrons X

SRD : Spectroscopie en réflectance diffuse

STPs: POM de type "Sandwich"

TOF : Turnover frequency

trim : Trimésate ou 1,3,5-benzènetricarboxylate

v: Vitesse de balayage

ω : Vitesse de rotation

INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

L'activation de petites molécules et ions inorganiques et organiques mobilise l'attention des chercheurs depuis quelques décennies. En électrochimie, ces processus comprennent, entre autres, la réduction des protons (H^+) ou l'oxydation de l'hydrogène (H_2), la réduction de l'oxygène (O_2), la réduction des oxydes d'azote (NO_x) et l'activation des oxydes de carbone (CO_x) - réduction du CO_2 et oxydation du CO .¹ Toutes ces réactions ont d'importantes implications dans les problèmes énergétiques et environnementaux. En effet, ces espèces chimiques sont considérées comme des sources potentielles pour la production, à bas coûts, de produits chimiques à fort intérêt dans les domaines considérés.^{1,2} Cependant, la plupart des conducteurs électroniques et des semi-conducteurs ne réalisent pas les réactions électrochimiques dans des conditions aussi favorables énergétiquement et cinétiquement que les métaux nobles (relativement onéreux).

Dès lors, il faut s'orienter vers la catalyse des réactions électrochimiques, qui soulève quelques questions simples : comment améliorer la vitesse de transfert d'électrons de manière stable et durable ? Comment favoriser les transferts d'électrons globalement pluri-électroniques, dont on sait qu'ils interviennent dans les processus électrochimiques intéressants ? Peut-on obtenir, éventuellement, des réactions spécifiques en créant des interactions fortes entre substrats et électrodes ? En d'autres termes, peut-on activer une électrode inerte vis-à-vis d'une réaction ?

La facilité et la fiabilité remarquable des enzymes dans la réalisation de telles transformations ont suscité l'intérêt des chercheurs pour la conception et l'utilisation des systèmes biomimétiques. L'attention se focalise particulièrement sur des systèmes catalytiques contenant plusieurs centres métalliques et sur leurs modes d'interactions avec les ions/molécules cibles au cours de la transformation électrochimique d'intérêt.^{3,4} La plupart des catalyseurs traditionnels, conçus à base de métaux de transition, sont limités par leur stabilité due à la dégradation des ligands organiques utilisés, et aussi par leur incapacité à réaliser des processus nécessitant un nombre très important d'électrons.¹

Une des solutions possibles serait d'utiliser des catalyseurs purement inorganiques constitués des métaux de transition. Plusieurs travaux antérieurs de notre laboratoire et d'autres groupes ont montré que certaines entités inorganiques, sans métaux nobles, peuvent être utilisées avec

succès comme catalyseurs dans les processus nécessitant des transferts électroniques multiples.^{1,5} Il s'agit des polyoxométallates (POMs) qui sont des analogues moléculaires solubles de mélanges d'oxydes métalliques. Ces composés, entièrement minéraux, sont généralement faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants. L'intérêt pour la synthèse et l'étude de nouveaux POMs n'a jamais cessé de croître, mais a connu un renforcement important au cours de ces dernières années. Ce succès est dû principalement aux nombreuses propriétés de ces oxydes moléculaires, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Leur capacité de stockage, puis de restitution, d'un grand nombre d'électrons sans changer de structure leur procure effectivement la possibilité de catalyser de nombreuses réactions redox. De plus, la capacité des POMs dits saturés à générer des composés lacunaires qui sont des intermédiaires pour la synthèse de POMs substitués par des métaux de transition ouvre la voie à une grande famille de composés inorganiques substitués. Ces POMs complexant des cations de métaux de transition peuvent être considérés comme des analogues des porphyrines métallées, mais ayant pour principal avantage le fait d'être assez robustes. En effet, ils présentent une bonne stabilité thermique et sont inertes vis-à-vis d'agents oxydants.⁶

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse est de synthétiser et caractériser des molécules et matériaux à base de POMs susceptibles de catalyser efficacement quelques réactions d'intérêt, comme la réduction des NO_x , des H^+ du O_2 . Notre première hypothèse de travail est que la substitution des POMs par plusieurs cations de métaux de transition va permettre à la molécule de POM d'accumuler un nombre d'électrons suffisant pour que l'électro-réduction des différents substrats soit effective pour des faibles surtensions. La deuxième piste est une approche matériau. Elle consiste à étudier l'influence de l'incorporation des POMs dans plusieurs matrices comme des réseaux moléculaires hybrides de type MOF (Metal Organic Framework) ou des polymères liquides ioniques sur leurs propriétés électro-catalytiques et même photo-catalytiques. La photo-catalyse est, en effet, une autre approche "durable" pour réaliser des réactions d'intérêt à faible coût. Le but visé, dans cette approche matériau, est l'amélioration (nouvelles propriétés, meilleure stabilité) des propriétés catalytiques des POMs lorsqu'ils sont incorporés dans ces matrices.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous faisons un état de l'art succinct sur les principales structures des POMs, sur les propriétés physico-chimiques de ces complexes et sur leurs applications dans divers domaines.

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse et les caractérisations expérimentales et théoriques des POMs de type sandwich. L'étude expérimentale des complexes synthétisés est effectuée en utilisant deux méthodes électrochimiques, à savoir la voltamétrie cyclique et la coulométrie à potentiel contrôlé. L'étude théorique complémentaire est réalisée par des calculs DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité).

Le troisième chapitre est consacré à quelques applications de quelques POMs de type sandwich sélectionnés en électro-catalyse. Les principaux exemples portent sur la réduction électro-catalytique des NO_x , du O_2 et du H_2O_2 . Avant de procéder aux études électro-catalytiques, des caractérisations électrochimiques plus poussées des complexes étudiés seront réalisées notamment à l'aide de la voltamétrie cyclique couplée à la microbalance à cristal de quartz.

La réduction électro-catalytique des ions H^+ en H_2 est étudiée au chapitre IV. Les catalyseurs utilisés sont des matériaux de type POMOFs (PolyOxoMetalates connected with Organic Frameworks). Dans un premier temps, leur comportement électrochimique est étudié à l'aide de la voltamétrie cyclique. Par la suite, leurs propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (R.E.H.) sont évaluées.

Le dernier chapitre (chapitre V) est consacré à la synthèse et à la caractérisation des hybrides entre les POMs, les polymères liquides ioniques et un semi-conducteur commercial. Les propriétés photo-catalytiques de ces hybrides organo-inorganiques sont évaluées sous irradiation visible pour la dégradation photo-catalytique d'un colorant toxique et pour la synthèse de nanoparticules d'argent immobilisés sur des supports. Ce matériau à base de POMs et de nano-objets métalliques est utilisé par la suite comme cathode pour la réduction du O_2 et des ions NO_3^- .

Références

- (1) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjio, L.; Contant, R.; Belghiche, R. *Langmuir* **2006**, 22, 10416.
- (2) Epperly, W. R. *CHEMTECH* **1991**, 21, 429.
- (3) Kuwabata, S.; Uezumu, S.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 135.
- (4) Kuwabata, S.; Uezumi, S.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3018.
- (5) Jabbour, D.; Keita, B.; Nadjio, L.; Kortz, U.; Mal, S. S. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 841.
- (6) Baker, L. C. In *Plenary Lecture Proceesings XV*; International Conference on Coordination Chemistry: Moscow, 1973.

Chapitre I : Généralités sur les polyoxométallates (POMs)



Sommaire chapitre I

I- Définition et formation des polyoxométallates (POMs)	8
II- Les structures classiques	10
II-1. La structure de Keggin ($M/X = 12/1$)	10
II-2. La structure de Wells-Dawson ($M/X = 18/2$)	13
III- Les autres structures des polyoxométallates	16
III-1. Les Polyoxométallates dérivant des structures classiques	16
III-2. Les autres structures: molécules "géantes" et systèmes infinis à base de POMs	18
IV- Les principales propriétés des polyoxométallates	22
V- Les applications des polyoxométallates	25
Conclusion	31
Références bibliographiques	32
Liste des schémas	36
Liste des figures	36

Ce chapitre de généralités ne peut constituer une revue exhaustive de la littérature sur les polyoxométallates (POMs), mais retiendra quelques points susceptibles de donner une vue d'ensemble sur les POMs. Nous nous contenterons donc d'exposer succinctement quelques notions sur la formation des POMs, sur leurs principales caractéristiques structurales et leurs propriétés physiques et chimiques. Cette démarche permettra de mieux mettre en évidence la variété des structures synthétisées et étudiées dans ce travail.

I- Définition et formation des polyoxométallates (POMs)

Les polyoxométallates (POMs) constituent une famille de clusters moléculaires métal-oxygène d'une grande diversité structurale et de composition.¹⁻⁷ Les POMs sont connus depuis près de 200 ans, mais les premiers détails structuraux n'ont été connus qu'au cours du siècle dernier.^{1,8,9} La première synthèse avérée de ce type de composés est attribuée à Berzelius au début du dix-neuvième siècle.¹ En 1864, Marignac réussit la synthèse de l'acide 1:12 silicotungstique.³ L'étude systématique des propriétés et des caractéristiques de ces produits a commencé avec Rosenheim.⁵ Les POMs sont synthétisés et isolés à partir de solutions aqueuses ou non-aqueuses. Ils résultent de la condensation, en milieu acide, d'oxoanions $[\text{MO}_r]^{n-}$ où M est un métal de transition de haut degré d'oxydation des groupes 5 et 6 (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} , Nb^{V} , etc., ou un mélange de ces éléments). On obtient des isopolyanions (IPAs), de formule $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$, lorsque la condensation a lieu entre des atomes de même nature. Si la condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente, on obtient des hétéropolyanions (HPAs) de formule $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$. L'hétéro-élément X est en général un atome de P, As, Si ou tout autre élément de transition, ou même un élément non-métallique. Ces HPAs sont connus pour la couleur généralement bleue de leurs produits réduits. L'état oxydé de ces espèces peut prendre diverses couleurs, selon leur composition et selon le degré d'oxydation des métaux de transition.

Ces polyanions constituent des arrangements thermodynamiquement stables, même si leur formation, surtout dans le cas des composés polytungstiques, est au moins partiellement contrôlée par la cinétique.² Notons que la synthèse des POMs nécessite de conditions de réaction précises (pH, durée et température de chauffage, nature du solvant, concentration, rapport X/M, etc.). Une légère variation de pH peut entraîner la formation de différentes

espèces de POMs. Il est impossible de spécifier la séquence des différentes étapes d'une synthèse ainsi que les conditions qui leur sont associées comme en chimie organique. La formation des POMs est souvent décrite comme un auto-assemblage et la découverte de nouvelles molécules discrètes reste complexe et toujours d'actualité comme nous le montrerons par la suite. Le schéma ci-dessous résume la filiation simple qui, à partir de la brique élémentaire $[\text{MO}_r]^{n-}$, conduit aux POMs par polycondensation, à pH contrôlé.

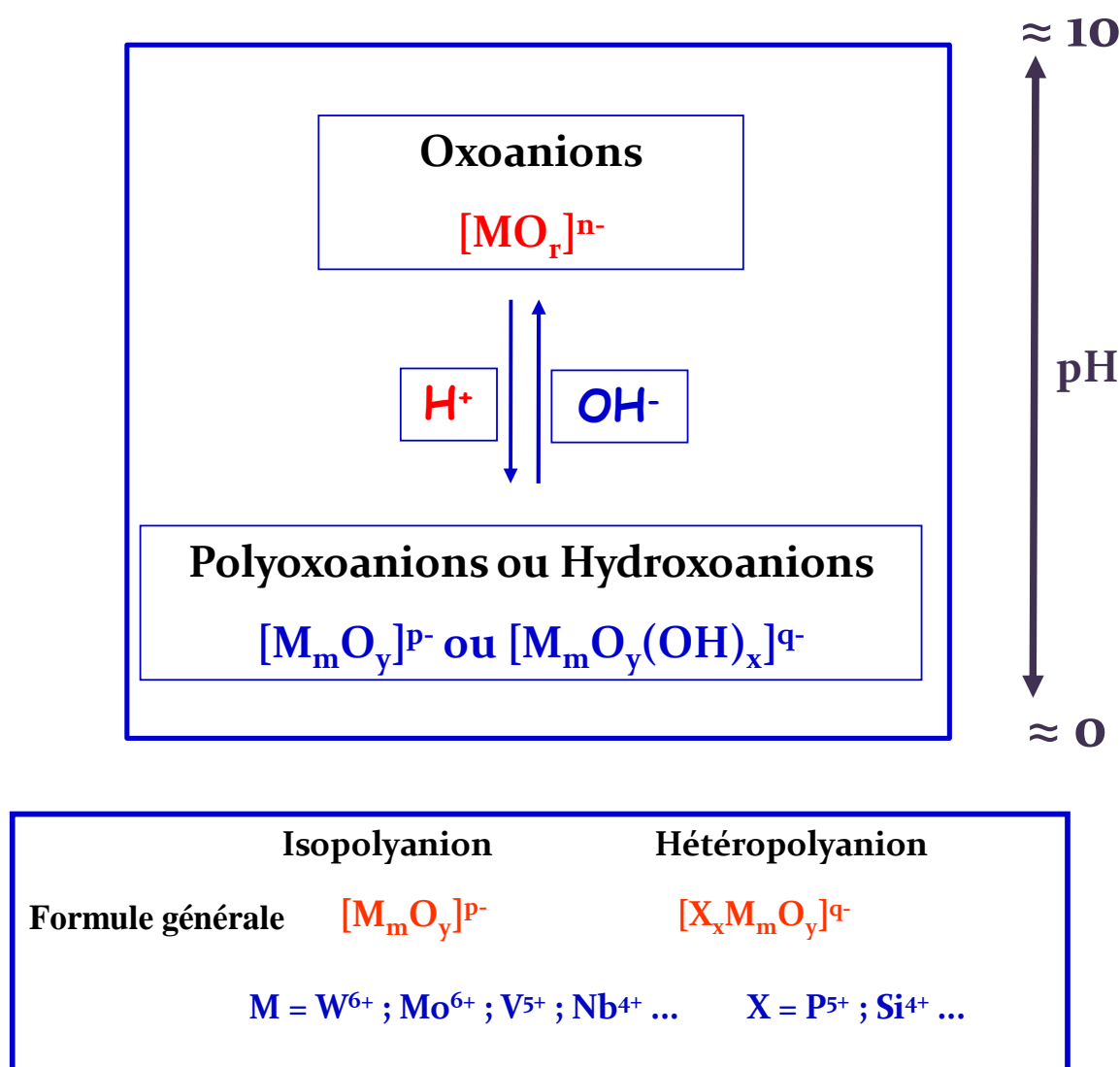


Schéma I-1 : Formation des POMs.

Bien que les mécanismes qui gouvernent l'assemblage d'oxoanions restent en grande partie inconnus, il existe une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation partielle des

POMs formés ou de leurs transformations en d'autres POMs.^{2,10} Cette connaissance a permis, par exemple, de développer des méthodes rationnelles de synthèses stéréospécifiques de composés substitués à partir de composés lacunaires appropriés.^{2,10} La stratégie classique de préparation de ces POMs substitués par les métaux de transition est fondée sur la réaction simple de l'ion métallique sur le POM lacunaire. La structure du groupe de départ est conservée si la forme lacunaire utilisée est stable dans le milieu réactionnel. On dénombre plusieurs cas où la structure du complexe lacunaire précurseur est modifiée dans le composé final.

Actuellement, le nombre de structures nouvelles découvertes dans la famille des HPAs augmente de jour en jour.

II- Les structures classiques

Il est important de rappeler que les HPAs sont caractérisés par le rapport M/X , où X désigne l'atome central autour duquel s'effectue la condensation et M l'élément métallique condensé. De très nombreux composés sont obtenus soit par variation du rapport M/X (9, 11, 12, 17, 18, ...), soit en changeant X (Si^{IV} , Ge^{IV} , P^V , As^V , etc.) ou M (W^{VI} , Mo^{VI} , V^V , etc.). Dans ce paragraphe, nous insisterons sur les modèles proposés pour la série $M/X = 12/1$ (structure de Keggin) et celui proposé pour la série $M/X = 18/2$ (structure de Wells-Dawson). Ces modèles possèdent en commun l'octaèdre MO_6 comme unité de base, dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène, l'atome métallique étant situé au centre. Deux ou plusieurs fragments issus de ces deux structures peuvent s'assembler pour conduire à de nouvelles structures. La recherche dans ce domaine continue à donner des structures variées et souvent spectaculaires.

II-1. La structure de Keggin ($M/X = 12/1$)

La structure des ions de la série $M/X = 12/1$ ($XM_{12}O_{40}$) a été précisée par diffraction de rayons X sur le polyanion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ par Keggin pour la première fois en 1933, d'où le nom de structure de Keggin.⁸ Le modèle avait déjà été prévu au préalable pour la première fois par Pauling.¹¹ Dans ce modèle, d'une part l'hétéro-élément X est lié à quatre atomes d'oxygène, formant ainsi un tétraèdre ; d'autre part, chaque atome métallique M est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre. La structure de Keggin se présente donc comme un assemblage compact d'octaèdres MO_6 , autour d'un tétraèdre central XO_4 . Le groupement de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun forme un groupement M_3O_{13} , de

symétrie C_{3v} . Les quatre groupements M_3O_{13} ainsi formés sont alors assemblés par mise en commun de sommets selon une symétrie T_d . Au total, les quatre groupements M_3O_{13} rassemblés autour de l'hétéro-élément central forment l'entité $(XO_4)M_{12}O_{36}$ (voir schéma I-2).

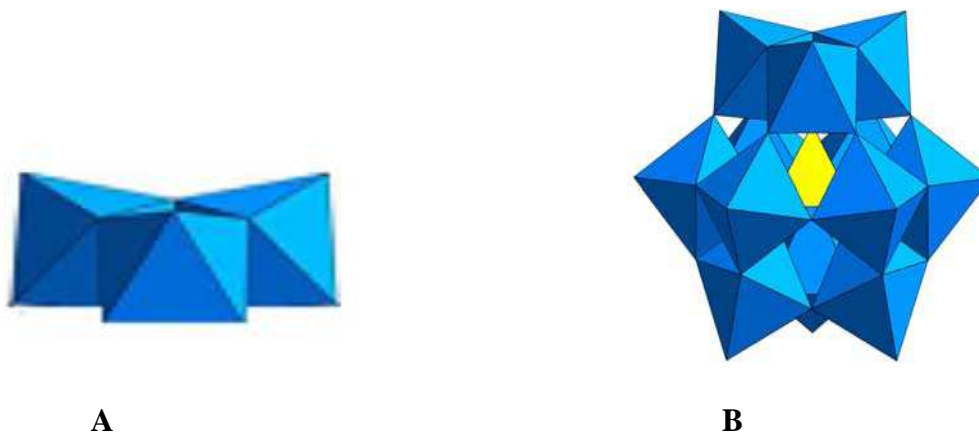


Schéma I-2 : (A) Assemblage de trois octaèdres pour former un groupement trimétallique M_3O_{13} .
(B) Structure dite de type Keggin.

L'existence des axes ternaires de symétrie dans la structure de Keggin conduit forcément à différentes rotations possibles donnant ainsi naissance à plusieurs isomères. Cinq structures de type Keggin sont théoriquement possibles, mais il y en a actuellement trois qui ont pu faire l'objet d'une synthèse réussie permettant de les isoler à l'état pur.

➤ La première correspond à ce qui a été identifié comme étant l'isomère α et qui est réellement l'isomère le plus stable. Il correspond à la structure de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, structure étudiée par Keggin^{8,9} et retrouvée par Smith,¹² puis Sasaki¹³ sur $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.

➤ Une rotation de $\pi/3$ de l'un des quatre groupements M_3O_{13} donne l'isomère β , confirmée par Sasaki¹⁴ lors d'une étude effectuée sur l'ion $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.

➤ Une rotation de $\pi/3$ de deux fragments M_3O_{13} parmi les quatre donne l'isomère γ . Cette structure a été synthétisée et isolée par Tézé et al.¹⁵ en 2001.

Les deux autres structures, δ et ϵ , ont d'abord été imaginées par rotation successive de trois ou de tous les quatre groupements trimétalliques. Une rotation de $\pi/3$ de trois fragments M_3O_{13} donne naissance à l'isomère δ .¹² Finalement, le cinquième isomère obtenu par une rotation de $\pi/3$ de tous les fragments porte le nom d'isomère ϵ , appelé aussi « Anti – Keggin » imaginé au départ par Johansson¹⁶ et repris récemment par Contant et al.¹⁰

Des calculs DFT montrent que les structures δ et ϵ semblent devenir stables si chacun des 12 métaux de transition de la molécule est (i) réduit à un électron à l'état d'oxydation + 5 ou (ii) est substitué par des métaux de transition des groupes principaux dans un état de faible valence.¹⁷

➤ Dolbecq et al. en 2002 ont synthétisé et isolé la première structure de type ϵ - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ stabilisé par des lanthanides. Cette molécule n'a pas de forme stable en solution.¹⁸

Le schéma I-3 ci-dessous met en évidence les différents isomères de la structure de Keggin.

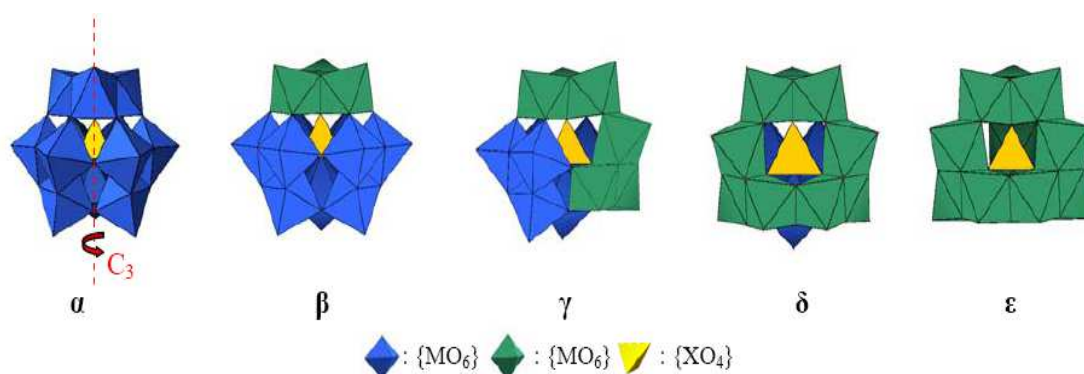


Schéma I-3 : Isomères de la structure de type Keggin obtenus par rotation de $\pi/3$ des fragments M_3O_{13} .

Des modèles différents de ceux de Keggin permettent de rendre compte de l'arrangement des octaèdres MO_6 dans le cas des autres séries, en particulier dans le cas où $M/X = 6$ $[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}]^{9-}$, une structure proposée par Anderson.¹⁹

L'hydrolyse alcaline du composé saturé provoque la perte d'un ou plusieurs octaèdres MO_6 et donne des dérivés lacunaires ou à « structure ouverte ». C'est une famille d'hétéropolyanions dont la structure se rattache à celle de Keggin. On peut citer par exemple les espèces monovacante $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$, divacante $[\text{XM}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$ et trivacante $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$.^{10,20,21} Tous ces composés ont des possibilités d'isomérisation, comme les polyanions saturés²²⁻²⁶ et peuvent jouer le rôle de ligands polycordinateurs. La lacune de $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ peut être occupée par un cation métallique de la série 3d des métaux de transition (Mn^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) ou par un autre élément ayant des propriétés voisines de celle du tungstène (V^{V} , V^{IV} , Mo^{VI} , Mo^{V}) pour donner des HPAs dans lesquels la structure saturée est ainsi restaurée formellement.

Il est aussi intéressant de rappeler l'existence de la famille des hétéropolytungstates, incorporant un élément non métallique comme As^{III} et Sb^{III} et dont la structure est rattachée à

celle de Keggin ²⁷. En effet, dans ces composés, la paire d'électrons libre sur l'hétéro-atome X^{III} est dirigée vers l'extérieur de la cage faite de 9 octaèdres MO_6 ou de trois triades. Ceci empêche cette unité de rattacher un quatrième groupement M_3O_{13} pour compléter l'unité Keggin classique ou fermée. De plus, la condensation avec un autre groupement XM_9O_{33} pour constituer l'unité $X_2M_{18}O_{60}$ ayant deux groupes reliés par six atomes d'oxygène comme dans la structure de Wells-Dawson (*vide infra*) n'est pas possible. ²⁰ Les géométries de ces produits ne peuvent être facilement envisagées. Cependant, les structures de quelques espèces ont été élucidées comme par exemple $[As_2W_{21}O_{69}(H_2O)]^{6-}$, ²⁸, $[Sb_2W_{22}O_{74}(H_2O)]^{12-}$ et $[SbW_9O_{33}]$, ⁹⁻²⁹ $[Bi_2W_{22}O_{74}(OH)_2]^{12-}$. ³⁰ La plupart de ces polyanions est composée de fragments oligomères d'unités Keggin XM_9O_{33} incomplètes, réunies par des atomes métalliques M ou des hétéro-atomes X.

II-2. La structure de Wells-Dawson (M/X = 18/2)

Cette structure correspond originellement aux composés de la série $M/X = 18/2$. Ces composés ont été mis en évidence par Lefort en 1882, qui indiqua la valeur 9 pour le rapport M/X ³¹. Cependant, c'est en 1947 que Souchay montra par cryoscopie dans $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ que ces composés sont en réalité des dimères et doivent être décrits comme appartenant à la série 18/2. ³²

Dans la structure de Dawson, on peut distinguer deux types de groupements:

- Les groupements dimétalliques M_2O_{10} qui résultent de la condensation suivant une arête de deux octaèdres MO_6 .
- Les groupements trimétalliques M_3O_{13} , déjà rencontrés dans la structure de Keggin et qui résultent de l'union de trois octaèdres MO_6 mettant deux à deux une arête en commun (Schéma I-2).

Chaque groupement est lié à l'hétéro-élément X par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. Les deux motifs de $[XM_9O_{34}]^{m-}$ sont liés entre eux pour former la structure dite de type Wells-Dawson.

Dawson a montré que trois groupements dimétalliques M_2O_{10} s'unissent et se groupent autour de l'hétéro-atome X. Chaque groupement est lié à l'atome X par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène commun aux deux octaèdres. Les groupements dimétalliques sont liés entre eux par des atomes d'oxygène latéraux. Un groupement trimétallique M_3O_{13} est lié à l'hétéroatome par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène commun aux trois octaèdres. Chaque octaèdre est lié à deux groupements dimétalliques par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène occupant les

sommets. On aboutit finalement au motif $[XM_9O_{34}]^{m-}$. L'assemblage de deux motifs de ce genre conduit à la structure $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$.

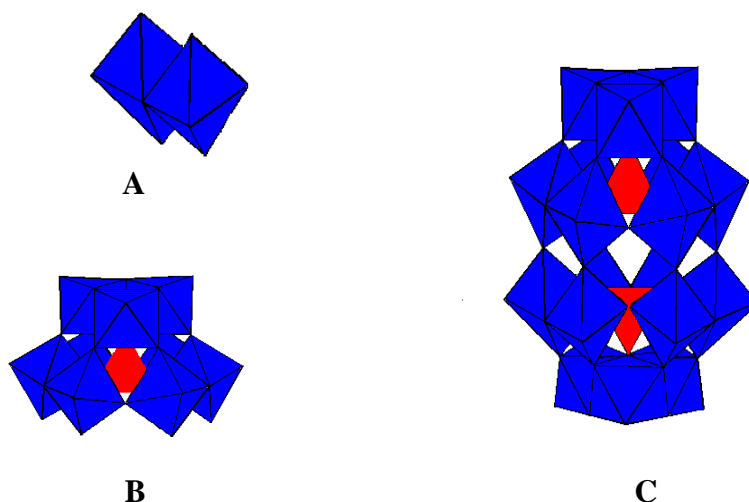


Schéma I-4 : (A) Groupement dimétallique M_2O_{10} , (B) demi-anion $[XM_9O_{34}]^{m-}$ et (C) structure de Wells- Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$

Les positions occupées par les atomes métalliques dans la structure de Dawson sont essentiellement de deux types:

- Une position dite apicale (chapeau) correspondant à 2×3 atomes.
- Une position équatoriale (couronne) qui correspond à un nombre de 2×6 atomes.

La présence de plusieurs éléments de symétrie comme par exemple un plan, un centre et des axes de symétrie donne lieu à plusieurs isomères. En 1920, Wu³³ réalise la séparation des deux isomères α et β . En 1953, Dawson²⁰ détermina la structure de l'isomère α - $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ qui représente l'isomère le plus stable et ensuite Strandberg^{21,34} et D'Amour³⁵ confirment cette structure sur le composé $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$.

Contant et al.³⁶ ont défini six isomères possibles: les isomères α , β , γ , α^* , β^* , γ^* .

L'isomère β est obtenu par rotation de $\pi/3$ autour de l'axe de symétrie C_3 de l'un des deux chapeaux de l'isomère α , ce qui conduit à la disparition du plan de symétrie qui divise la molécule en deux parties équivalentes et lui donne ainsi une symétrie C_{3v} moins élevée que dans le cas de l'isomère α . L'isomère γ est obtenu par une deuxième rotation de $\pi/3$ du deuxième groupe apical de l'isomère α autour de l'axe de symétrie C_3 . On récupère dans ce cas la symétrie de la molécule par rapport au plan équatorial. Les isomères α^* , β^* , γ^* sont

obtenus par les mêmes opérations que dans les cas α , β et γ et à condition d'avoir un centre d'inversion entre les deux unités $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{m-}$.³⁷

Une autre famille d'HPAs de type Dawson, initiée par R. Contant et al.³⁸ a été développée récemment dans notre laboratoire: il s'agit de la structure dite de type Wells-Dawson dissymétrique.³⁹⁻⁴² Dans cette structure existe un seul hétéro-élément, ce qui donne au rapport M/X une valeur de 18/1. Les études faites sur ces molécules montrent que le deuxième hétéro-élément est remplacé par quatre atomes d'hydrogène.^{43,44}

Il est possible d'hydrolyser partiellement un HPA de type Wells-Dawson pour aboutir à la perte d'un groupement MO , M_3O_6 ou M_6O_{12} , par l'action de bases appropriées. On obtient alors un HPA avec un ou plusieurs sites vacants (lacunaires). Par exemple, selon Contant et Thouvenot⁴⁵, l'hétéro-polyanion $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, sous l'action d'une base appropriée, peut donner plusieurs espèces lacunaires. Le schéma I-5 met en évidence les différentes réactions de dégradation de l'espèce saturée en différents structures d'espèces lacunaires.

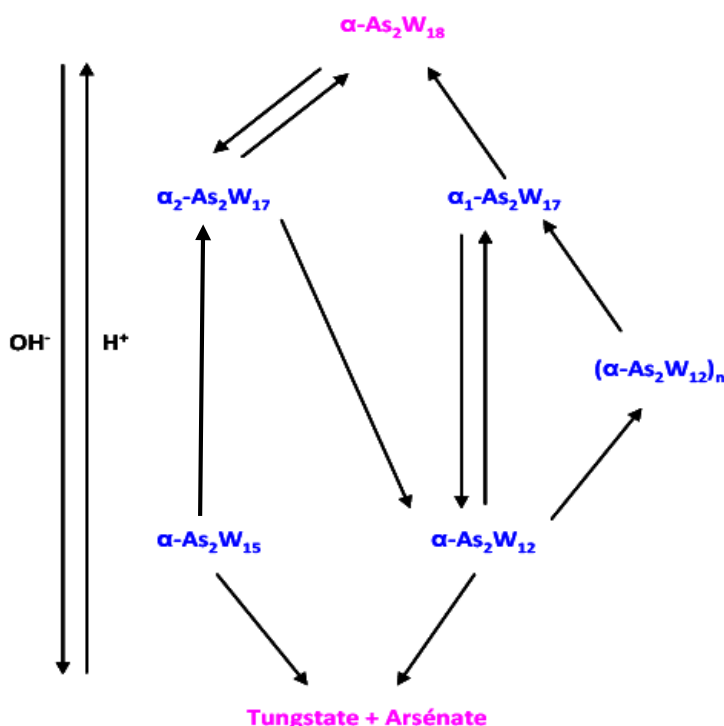


Schéma I-5: Différentes structures d'espèces lacunaires issues de la structure de type Wells-Dawson $[\alpha\text{-As}_2\text{W}_{18}]$.

Lorsque l'hydrolyse est totale par l'action d'une base forte, par exemple, on retourne aux ions élémentaires de base de la formation du HPA, soit $[\text{MO}_x]^{n-}$.⁴⁶

Les composés lacunaires permettent de synthétiser des HPAs dits substitués par insertion de cations métalliques dans les sites vacants. Il en résulte que le nombre de nouvelles espèces obtenues n'a pas cessé de croître.

III- Les autres structures des polyoxométallates

Dans ce paragraphe, nous insisterons, d'une part, sur la description de POMs dérivant des structures de Keggin et Wells-Dawson (car très utilisées en électrochimie/photochimie), et d'autre part sur la présentation de quelques POMs de haute nucléarité (Keplerates) ainsi que des systèmes hybrides POMs/molécules organiques infinis.

III-1. Les Polyoxométallates dérivant des structures classiques

Les réactions d'espèces lacunaires issues de la série de Keggin ou de la série de Wells-Dawson conduisent à des composés nouveaux, dont la composition et la structure dépendent de manière cruciale de la composition du milieu réactionnel et des autres conditions expérimentales à l'instar du pH du milieu, la température ou la durée de chauffage, Parmi ces structures, dont certaines ont été obtenues ou développées récemment, citons les dérivés de type «Sandwich», de type «Banane», de type «Couronne». Deux exemples de POMs de type « Sandwich » sont présentés ci-dessous (schéma I-6) : ⁴⁷⁻⁴⁹

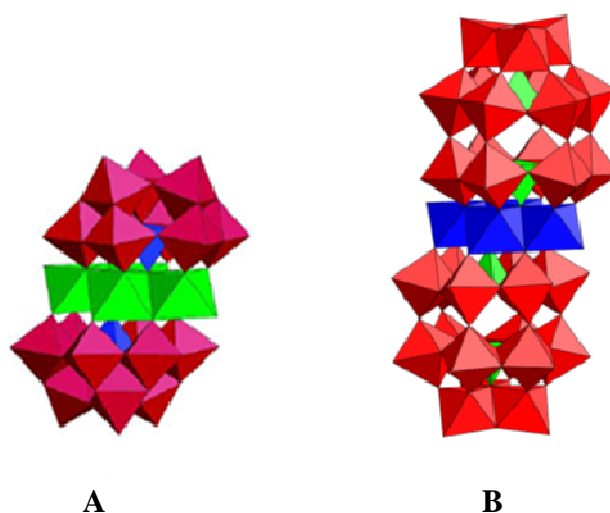


Schéma I-6: POMs de Structure «Sandwich» symétrique (A) Structure de base : un fragment de type Keggin (XW_9), (B) Structure de base : un fragment de type Dawson (X_2W_{15}).

Les POMs de structure «Sandwich» sont obtenus à partir de deux entités tungstiques trivacantes, $[XM_9O_{34}]^{9-}$ de type Keggin, $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ ou $[H_4XW_{15}O_{56}]^{13-}$ de type Dawson

(symétrique et dissymétrique, respectivement) liées par un nombre variable de cations de métaux de transition tels que Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , etc.. Le cluster métallique pris en sandwich peut comporter 2, 3 ou 4 centres métalliques identiques ou différents. Le premier composé de type «Sandwich», $\text{K}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$, constitué de fragments de type Keggin, a été décrit en 1973 par T. J. R. Weakley et al.⁵⁰ Durant les années 1980-1990, d'autres groupes ont travaillé sur l'élaboration de composés ayant cette structure.⁵¹⁻⁵³

Vers la fin des années 90 et le début des années 2000, le nombre et l'étude des composés présentant cette structure a pris une très grande ampleur, y compris dans notre laboratoire.⁵⁴⁻

⁶⁷ Les premiers composés de type «Sandwich» obtenus à partir des dérivés trivacants de la série de Dawson dissymétrique datent aussi de cette époque.⁴⁷

Ces structures sont stables en solution aqueuse dans un large intervalle de pH (0 à 8, pour les plus stables), ce qui a permis d'effectuer de nombreuses caractérisations en solution.^{68,69} Par exemple, l'étude électrochimique permet d'aborder les phénomènes fondamentaux de transfert d'électron dans ces systèmes et d'illustrer, sur le plan des applications, d'éventuels processus d'électro-catalyse. Par ailleurs, pour les composés de type « sandwich » comportant moins de 4 cations métalliques « d » pris en sandwich, les autres sites vacants (1 ou 2) peuvent être occupés par un métal différent, pour former un HPA de type «Sandwich» mixte, dont les exemples sont peu nombreux à l'heure actuelle.^{55,70} L'intérêt d'effectuer de nouvelles synthèses et de nouvelles études de composés mixtes est évident.

Le schéma I-7 montre deux autres structures originales, l'une assez ancienne (b) et l'autre récente (a).

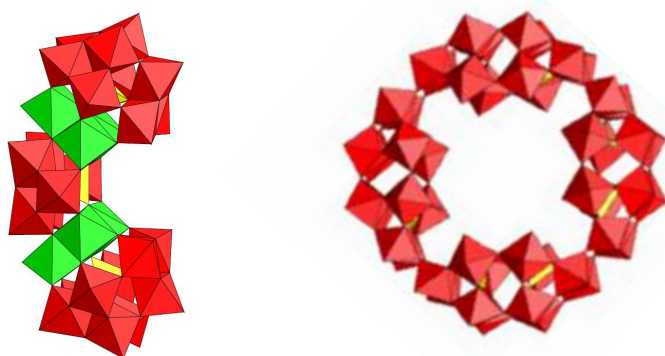


Schéma I-7 : (a) Structure «Sandwich» dite de type «Banane».

(b) Structure dite de type «Couronne».

La structure de type «Couronne», $K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}] (P_8W_{48})$, synthétisée il y a près de 30 ans par Contant et Tézé,⁷⁰ peut être considérée, formellement, comme un tétramère de l'espèce hexavacante de Dawson $K_{12}H_2P_2W_{12}O_{48} (P_2W_{12})$. L'anion P_8W_{48} est très stable en solution (pH 0 à 8), d'où son intérêt pour des réactions électro-catalytiques.⁷¹ Les matériaux à base de ce POM feront l'objet du chapitre 5 de cette thèse.

La structure originale dite structure «Banane» a été décrite pour la première fois en 2004 par notre équipe,⁶⁸ puis par la suite par d'autres groupes.^{72,73} Formellement, elle peut être considérée comme un HPA de type «Sandwich» dans laquelle deux entités lacunaires substituées, de type Keggin, $[XW_9M_3O_{40}] (M = Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, X = P \text{ ou } As)$ ou $[XW_9M_2M'O_{40}] (M = Ni^{II}, M' = Mn^{II}, X = P)$ sont reliées par un fragment $[XW_6O_{16}]$ pour former une structure ayant une forme d'une banane ou d'un croissant de lune. Plus récemment, une molécule de structure similaire mais contenant sept atomes de Co a été décrite.⁷⁴ D'autres structures de forme plus ou moins complexe ont été synthétisées mais ne seront pas décrites dans ce travail.

III-2. Les autres structures: molécules «géantes» et systèmes infinis à base de POMs

Parmi les POMs les plus spectaculaires figurent les polyoxomolybdates « géants » synthétisés par l'équipe d'Achim Müller, qui d'une façon générale constituent la famille de POMs moléculaires de plus haute nucléarité identifiés à ce jour. Toutes ces espèces possèdent en commun une brique élémentaire consistant en un atome Mo^{VI} central dans un environnement d'une bipyramide pentagonale constitué par cinq Mo^{VI} en environnement octaédrique (schéma I-8). La réaction de cette sous-unité dans différentes conditions et en présence de différentes entités a conduit à des polyoxomolybdates de très haute nucléarité et d'une grande variété de formes. Ceux-ci incluent :

- la sphère dite *Keplerate* $\left[\left\{ (Mo^{VI}) Mo^{VI} \right\}_{12} \left\{ M \right\}_{30} \right] (M = Fe^{III}, Cr^{III}, Mo^V_2O_5(H_2O)_2^{2+}, Mo^V_2O_4(OAC)^+)$ qui est capable d'encapsuler un polyanion de type Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ ou de petites molécules organiques.^{75,76}

- Les « roues géantes » $\left\{ Mo_{146} \right\} ([Mo_{118}^{VI}Mo_{28}^VO_{442}H_{14}(H_2O)_{58}]^{22-})$;
 $\left\{ Mo_{154} \right\} ([Mo_{126}^{VI}Mo_{28}^VO_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-})$;
 $\left\{ Mo_{176} \right\} ([Mo_{176}O_{528}H_{16}(H_2O)_{80}]^{16-})$;

et leurs dérivés incorporant des métaux de transition (Cu^{II}) ou des terres rares (Eu^{III}).⁷⁷⁻⁷⁹

- Le « fameux » $\{\text{Mo}_{368}\}$ ($[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)]^{48-}$ avec $x \sim 6$) surnommé « citron bleu » ou « hérisson » en raison de sa forme, et qui possède une taille (6 nm) comparable à celle des petites protéines.^{80,81}

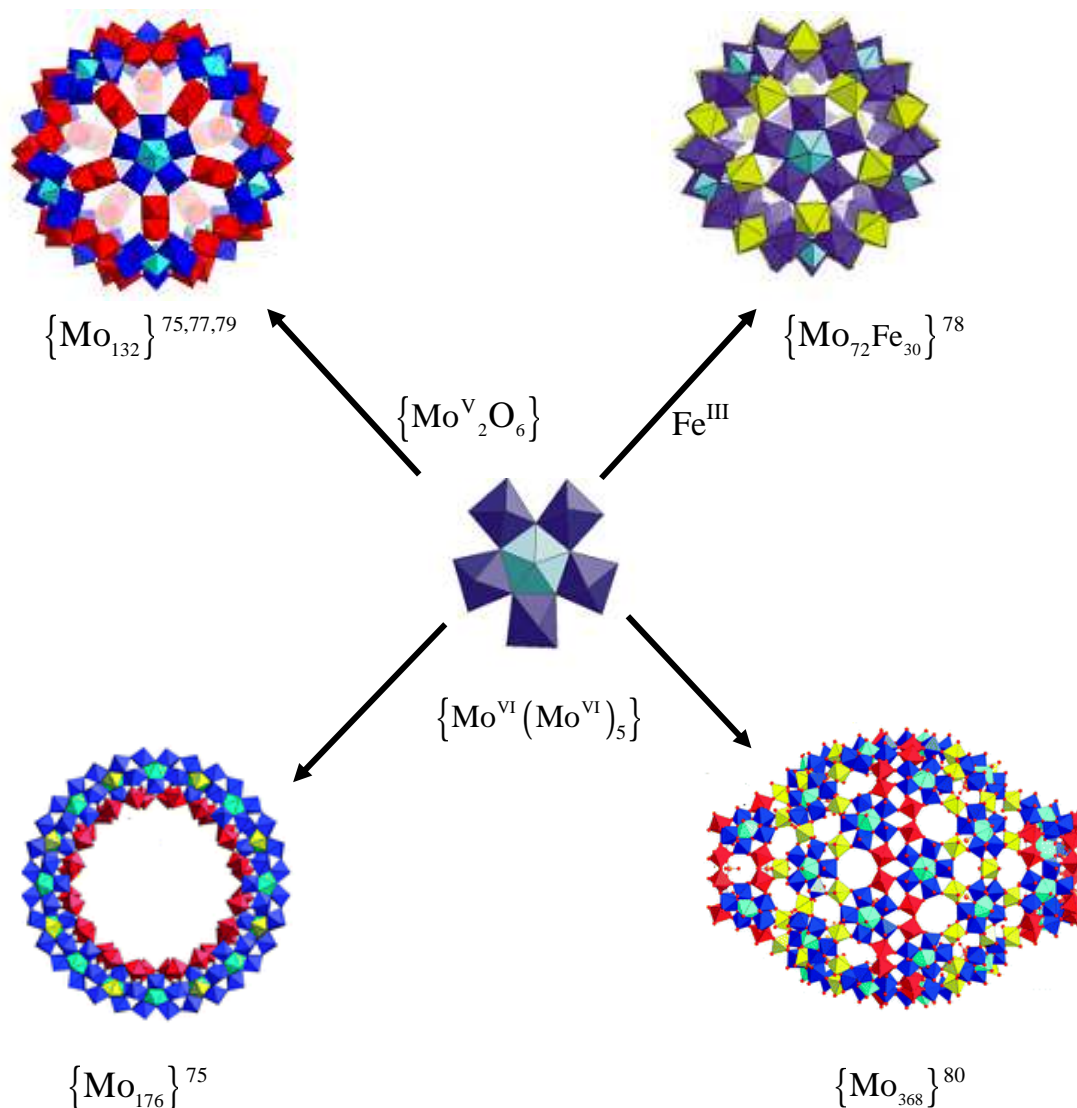


Schéma I-8 : Polyoxomolybdates géants : $\{\text{Mo}_{132}\}$, $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$, $\{\text{Mo}_{176}\}$ et $\{\text{Mo}_{368}\}$.

On peut noter qu'un Keplerate mixte $\text{W}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ de structure parfaitement analogue à $\{\text{Mo}_{132}\}$ a été récemment synthétisé à partir de la brique pentagonale $\{\text{W}^{\text{VI}}(\text{W}^{\text{VI}})_5\}$ et le ligand $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{OOCCH}_3\}$, suggérant qu'une série de polyoxotungstates géants pourrait, elle aussi, voir le jour.⁸²

Les polyoxométallates sont aussi à la base d'un certain nombre de systèmes infinis mono, bi ou tridimensionnels. On peut citer l'exemple des roues géantes $\{\text{Mo}_{154}\}$ précédemment mentionnées qui, dans certaines conditions, s'assemblent entre elles par l'intermédiaire de liaisons Mo–O–Mo pour former un réseau de canaux de taille nanométrique (Schéma I-9).

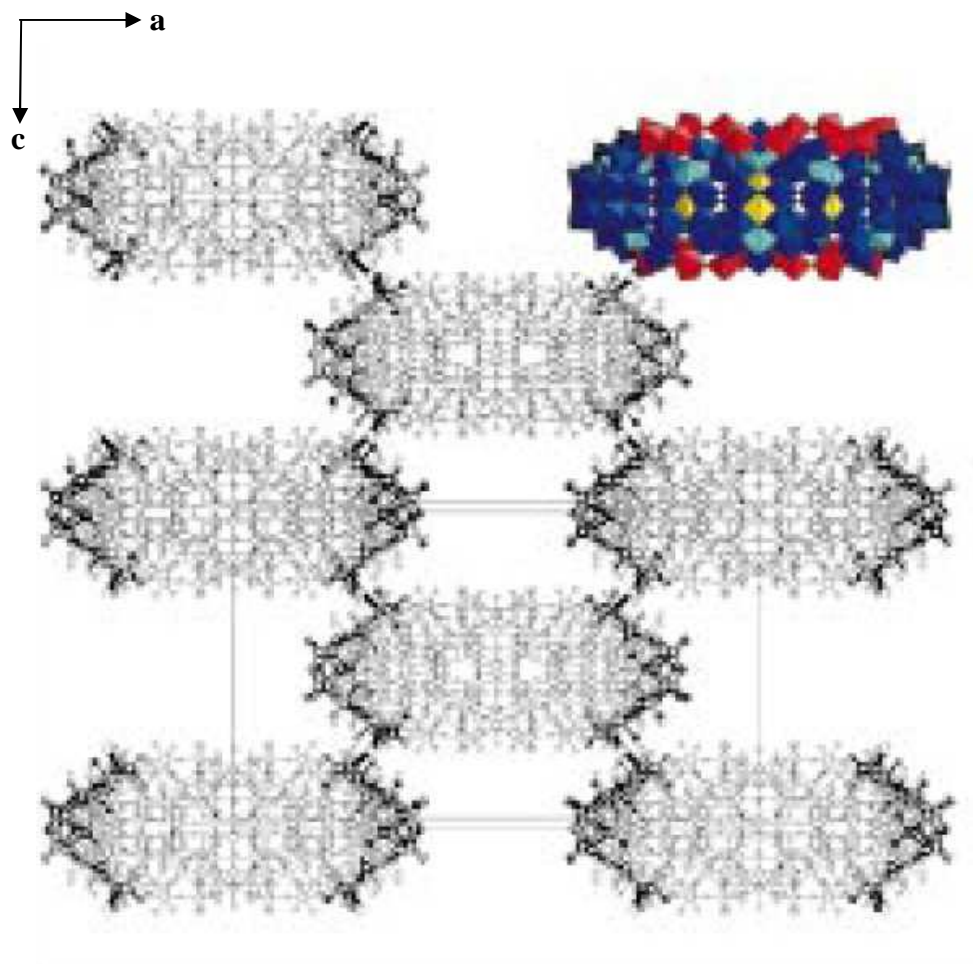


Schéma I-9 : Réseau infini obtenu par formation de liaison Mo–O–Mo entre des unités de $\{\text{Mo}_{154}\}$.

*Projection suivant l'axe cristallographique b.*⁸³

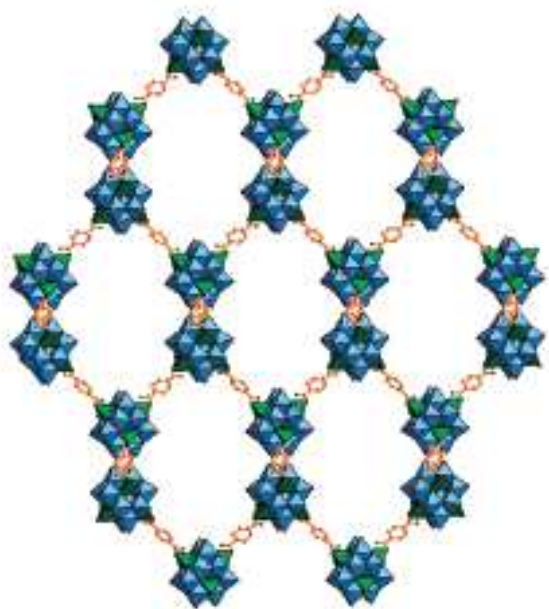
Au-delà des systèmes infinis purement inorganiques, on va aussi distinguer des réseaux POMs/molécules organiques infinis. Ces derniers se subdivisent en deux grandes catégories :

- un premier cas dans lequel des POMs viennent s'intercaler entre des réseaux de coordination, jouant alors un rôle d'espaceurs ;
- Un second cas dans lequel des sous unités polyanioniques présentant plusieurs sites de coordination sont connectées entre elles par des ligands organiques eux-mêmes multidentates ou des complexes de métaux de transition.

Nous développons uniquement le second type d'hybrides, car seule la partie organométallique est infinie dans le premier cas. De plus, nous nous intéressons à ce type précis d'hybrides au chapitre 3 de ce manuscrit.

La condensation de briques inorganiques en présence de ligands mène à des systèmes infinis couramment appelés MOFs (*metal-organic frameworks*). A ce jour, seul un petit nombre de MOFs est basé sur des unités polyanioniques (POMOFs). Des composés tridimensionnels de ce type ont été obtenus à partir de la brique $\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{M}_4\}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Zn}$) et de ligands benzènedicarboxylate ou trimésate par A. Dolbecq et P. Mialane de l'Université de Versailles. Une analogie peut être faite entre certaines de ces structures et des architectures de type zéolite au sein desquelles les atomes de silicium seraient remplacés par les polyanions (schéma I-10a) et les atomes d'oxygène par les ligands organiques.^{18,84} Les mêmes ligands benzocarboxylates sont à la base des chaînes et réseaux synthétisés par l'équipe de G.-Y. Yang à partir du polyanion $\{\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})\}$ ($\text{en} = \text{éthylènediamine}$) (schéma I-10b).⁸⁵

(A)



(B)



Schéma I-10 : Réseau (A) $\left[\text{PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)_2\right]^{3-}$ ⁸⁴ et

(B) $\left\{[\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})]\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)_{1,5}\right\}$ ⁸⁵.

Il existe aussi plusieurs structures dans lesquelles les unités polyanioniques sont reliées entre elles par de nombreux métaux de transition. La condensation se fait alors, dans ce cas, par l'intermédiaire de liaisons M–O–M et non directement par les ligands organiques eux-mêmes. L'équipe de I. Khan a ainsi isolé plusieurs réseaux bidimensionnels et tridimensionnels à base de polyoxovanadates reliés entre eux par des complexes $\{M^{\text{II}}(\text{en})_x\}$ (M = Zn, Cd ; x = 1, 2).^{86,87} Au début des années 2000, un grand nombre de composés multidimensionnels dérivant de polyoxotungstates et polyoxomolybdates de Keggin condensés par des complexes de métaux de transition ont été aussi synthétisés, en particulier par les équipes de E.–B. Wang et L. Xu. On peut citer, entre autres, un polymère tridimensionnel photoluminescent au sein duquel les unités $[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ s'assemblent autour des clusters $[\text{Cu}_{24}\text{I}_{10}\text{L}_{12}]^{14+}$ (L = 4-[3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]-4H-1,2,4-triazole), un autre formant des canaux hélicoïdaux (donc chiraux) entre les POMs du fait de la présence de l'acide α -aminé proline, lui-même chiral, ou des chaînes d'aluminotungstates formant des couches par assemblage supramoléculaire.⁸⁸

Cette présentation structurale ne saurait être exhaustive mais donne néanmoins un bref aperçu de la richesse structurale des POMs. Cette diversité structurale et de composition va conduire à des molécules présentant des propriétés assez variées.

IV- Les principales propriétés des polyoxométallates

Les POMs possèdent de nombreuses propriétés intéressantes sur le plan fondamental ou sur le plan pratique ou appliqué. Nous nous limitons ici à l'énumération de quelques propriétés qui sont les plus étudiées.

➤ En milieu aqueux, la plupart de ces POMs sont solubles et sont des acides forts, d'où la dénomination habituelle d'isopolyacides ou d'hétéropolyacides⁴ pour ces composés en solution. Cette stabilité favorise leur utilisation dans certaines réactions de catalyse homogène à la place des acides minéraux conventionnels tels que H_2SO_4 , H_3PO_4 , ... etc.. Il existe également plusieurs études de l'acidité potentielle des POMs à l'état solide ou sur supports. En solution aqueuse, en dehors du constat qualitatif de la très grande acidité de ces composés, on trouve peu de données sur les constantes de dissociation de ces acides. Kozhevnikov et al. ont cependant pu mesurer des fonctions d'acidité de Hammett H_0 de solutions concentrées de

$H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ dans l'eau, 40 % de dioxane aqueux et dans l'acide acétique par la méthode des indicateurs colorés.⁸⁹

➤ Dans les milieux organiques, ils sont généralement très peu solubles, mais leur solubilité dépend du solvant.⁹⁰ Cette solubilité peut être nettement améliorée en les transformant en sels d'ammoniums quaternaires.

➤ La nature des protons dans la structure cristalline des hétéropolyacides hydratés a été principalement étudiée par la RMN du proton 1H . Divers travaux ont montré que les protons sont sous forme d'ions hydronium H_3O^+ .⁹¹ Par exemple, le vide permet d'extraire les molécules d'eau des ions hydronium pour aboutir, en dernier ressort, à des acides ayant des protons directement attachés à la «cage» du HPA.

➤ La réduction de ces composés conduits à des espèces désignées par les termes d'HPA bleus ou marrons en fonction de la couleur que leur confère leur degré de réduction. Les POMs oxydés présentent en général plusieurs réductions successives réversibles à un ou plusieurs électrons et ce sans modification de leur structure. Par exemple, dans le cas des polyoxotungstates, cela correspond à des réductions de type $W^{VI} \rightarrow W^V$ (figure I-1). Ces réductions sont souvent accompagnées de protonations à bas pH, et, par conséquent, le pH de la solution a un effet important sur le comportement électrochimique de ces POMs.

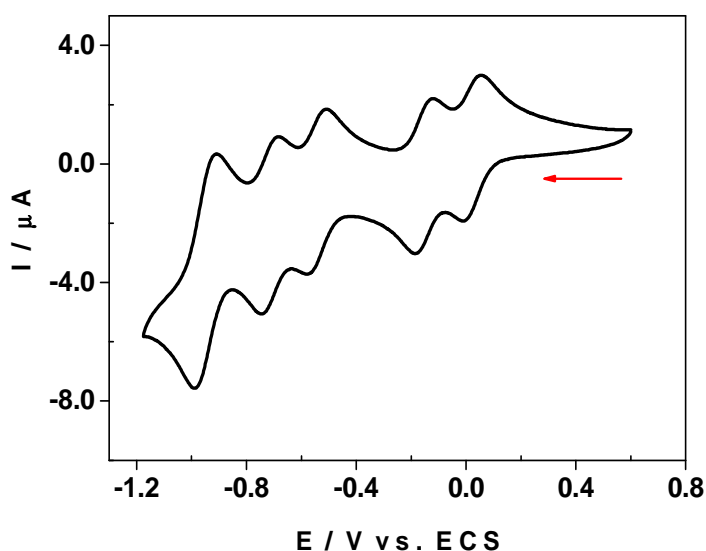


Figure I-1. Voltampérogramme cyclique de 0,2 mM $\alpha-[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ en milieu 0,4 M AcOLi + AcOH pH 6, faisant apparaître quatre vagues de réduction réversibles mono-électroniques et une vague de réduction bi-électronique. Electrode de travail : carbone vitreux. $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.

Les formes réduites des POMs peuvent participer à des cycles électro-catalytiques. En effet, la ré-oxydation des formes réduites régénère les formes oxydées, sauf dans quelques cas rares où le POM réduit n'est pas suffisamment stable en solution. Ces propriétés redox des POMs peuvent être modulées et choisies à volonté en agissant sur certains paramètres, notamment la composition du POM et celle du milieu. En général, les systèmes redox concernant ces molécules sont relativement rapides sur le plan électrochimique.

➤ Le spectre d'absorption des POM possède une bande dans l'ultraviolet proche (entre 200 et 350 nm), correspondant à un processus du type LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) entre les orbitales 2p des atomes d'oxygène et les orbitales 3, 4 ou 5d des métaux. De nombreux POMs subissent ainsi une photo-réduction sous irradiation UV en présence de composés organiques comme les alcools. Les solutions de POM à l'état réduit possèdent, quant à elles, une coloration bleue intense (d'où la dénomination d'« hétéropoly bleus »), et absorbent par conséquent dans le visible. Les spectres présentent en effet une large bande vers 600 nm dont l'absorbance augmente avec le nombre d'électrons échangés. Cette bande est due à un transfert électronique d'intervalence, avec des transitions par exemple du type $W^V-O-W^{VI} \xrightarrow{h\nu} W^{VI}-O-W^V$ dans le cas des polyoxotungstates, ainsi qu'à des transitions de type d-d.^{4,92,93}

➤ Les POMs peuvent s'adsorber sur une surface ou être confinés sur cette surface par l'intermédiaire d'un polymère.⁹⁴ Plusieurs travaux d'électrochimie consacrés à cette immobilisation des POMs sur des surfaces d'électrodes, y compris dans des matrices d'origine organique ou inorganique,⁹⁵⁻⁹⁹ montrent que les propriétés physico-chimiques connues en solution sont en général conservées ou peuvent être améliorées. Ces comportements ont favorisé le développement d'électrodes modifiées originales.

➤ Des études détaillées sont effectuées pour décrire les propriétés magnétiques dues à la présence de nombreux centres métalliques ferromagnétiques.^{48,96,100}

V- Les applications des polyoxométallates

Les POMs sont utilisés dans des domaines aussi divers que la chimie, la physique, l'électrochimie, la science des matériaux, ... Les différents domaines de recherche s'intéressant aux POMs sont représentés sur le schéma ci-dessous :

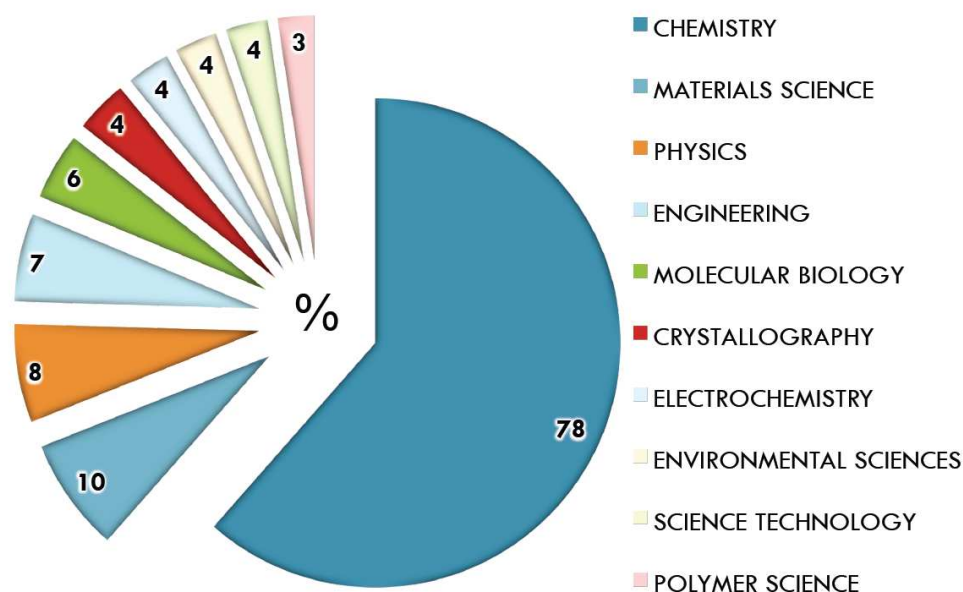


Schéma I-11 : Domaines de recherche des POMs (Web of Science, période 1945 – 2013).

La suite de ce paragraphe sera consacrée essentiellement à la présentation de quelques exemples courants d'applications des POMs issus de la littérature.

✓ Photocatalyse

La photosensibilité des POMs suite à l'excitation dans l'UV leur permet également d'étendre leurs applications dans le domaine de la photo-catalyse. En effet, l'illumination d'un POM en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons (noté D) conduit à la réduction du polyanion. Celui-ci peut alors catalyser la réduction d'un substrat (noté S) et se ré-oxyder (Schéma I-12). Ainsi, la photo-catalyse présente l'avantage de pouvoir s'affranchir d'une électrode par l'emploi d'un donneur sacrificiel d'électrons. Ce sont essentiellement les travaux d'E. Papaconstinou et al. qui illustrent ce domaine d'applications,⁹² même si actuellement de plus

en plus d'équipes de recherche s'intéressent aux propriétés photo-catalytiques des POMs.¹⁰¹⁻¹⁰³

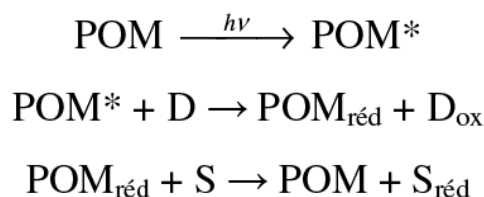


Schéma I-12 : Illustration d'un processus de photo-catalyse.

De nombreuses études montrent ainsi que les POMs peuvent être employés dans des processus de réduction photo-catalytiques d'ions métalliques tels que les ions Ag^{I} , Au^{III} , Pd^{II} , Pt^{II} , Hg^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} ... conduisant à la formation de nanoparticules métalliques.¹⁰⁴⁻¹⁰⁹ Cette réactivité des POMs vis-à-vis des ions métallique fera l'objet de la deuxième partie du dernier chapitre de ce manuscrit, qui est consacré à la synthèse des matériaux composites à base de POMs.

Des exemples de dégradation de colorants azoïques par réduction photo-catalytique sont aussi décrits dans la littérature.^{93,110,111} Dans le cadre de cette thèse, les matériaux composites Polyoxoméallates – polymères liquides ioniques seront utilisés pour la dégradation de l'Acide Orange 7 sous irradiation visible (chapitre 5).

✓ Electro-catalyse

Du fait de leur facile réductibilité, les POMs sont couramment utilisés pour catalyser la réduction de divers substrats. Dans ce cas, le POM, réduit au niveau d'une électrode, est ensuite ré-oxydé en réduisant à son tour le substrat (noté S) étudié (Schéma I-13).

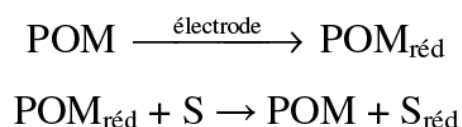


Schéma I-13 : Illustration simplifiée d'un processus d'électro-catalyse.

Plusieurs travaux ont montré que de nombreux POMs, notamment ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels que les centres Fe^{III} , Cu^{II} ..., peuvent exercer une activité catalytique très efficace. A titre d'exemple, certains HPAs peuvent transformer les oxydes

d'azote comme NO_2^- , NO_3^- , ainsi que NO , pour former d'autres composés moins toxiques comme N_2O ^{112,113}. On peut également réduire O_2 ou H_2O_2 jusqu'au stade de H_2O . ^{114,115} Les résultats concernant la réduction catalytique de l'oxygène peuvent être utilisés pour améliorer le fonctionnement des piles à combustible.

Les POMs peuvent être utilisés pour activer électrochimiquement la surface de divers matériaux d'électrode comme le carbone vitreux, par exemple: la modification donne une plus grande efficacité à la surface de l'électrode vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène ou de la réduction de l'oxygène, par exemple. ^{116,117}

Les chapitres 3, 4 et 5 de ce manuscrit seront consacrés aux applications électro-catalytiques et photo-catalytiques des POMs et des POMOFs.

✓ Autres exemples de catalyse

Dans tous les exemples précédents, les POMs servent de catalyseurs à des réactions redox. Leur forme active correspond soit à leur forme excitée (dans le cas des réactions d'oxydation photo-catalytiques), soit à leur forme réduite (dans le cas des réactions de réduction électro-catalytiques ou photo-catalytiques), ce qui nécessite une activation, soit électrochimique (pour les réactions électro-catalytiques), soit lumineuse (pour les réactions photo-catalytiques). Cependant, de nombreuses réactions redox peuvent être catalysées directement par les POMs dans leur état d'oxydation naturel et dans leur état fondamental, et ce par simple réaction chimique, sans nécessité d'une activation extérieure, si ce n'est éventuellement une activation thermique. Dans ce cas, les POMs réalisent essentiellement des réactions d'oxydation de divers substrats, organiques ou inorganiques. Ceci entraîne la réduction du POM, qui est alors régénéré par réaction avec le dioxygène présent dans le milieu. Il est à noter que, souvent, ces réactions font intervenir dans leur mécanisme les formes protonées des POMs. Ainsi, R. Neumann et al. ont étudié l'activité catalytique du composé $\text{H}_5[\text{V}_2\text{PMo}_{10}\text{O}_{40}]$ envers des réactions de déshydrogénation de diènes hexacycliques conduisant à la formation de composés aromatiques. ^{93,118} Par exemple, la production de benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène a pu être réalisée avec un rendement supérieur à 98%. Il est à noter qu'environ 70 % de ces applications catalytiques font appel à des hétéropolyacides de type Keggin et à leurs sels. ¹¹⁹ Y sont exploitées, en particulier, leur forte acidité de Bronsted, leurs propriétés de réversibilité redox, leur stabilité thermique et leur forte solubilité dans les solvants polaires.

✓ Science des matériaux

On accorde une attention croissante aux POMs en raison de leur versatilité chimique, structurale et électronique. Citons l'étude de la luminescence des POMs substitués.^{120,121}

Plusieurs matériaux à base de l'hétéropolyacide $H_3[PW_{12}O_{40}]$ présentent des propriétés électrochromes, puisqu'ils changent de couleur selon le potentiel appliqué.^{122,123} Le projet de photochimie élaboré par Yamase¹²⁴ sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques liquides à base d'isopolymolybdates d'ammonium entre aussi dans le cadre des applications en science des matériaux. Des travaux effectués au laboratoire ont montré, également, que des cellules de stockage photo-électrochimique performantes pouvaient être obtenues en associant les HPAs avec des semi-conducteurs de type lamellaire.¹²⁵ Les applications concernant la synthèse de nouveaux matériaux auxquels les POMs apportent leurs propriétés, optiques ou magnétiques, se développent considérablement de nos jours.

✓ Médecine

En médecine, on fait appel à leur activité antirétrovirale et antitumorale. Par exemple, des travaux de mécanique moléculaire suggèrent que $[(O_3POPO_3)W_{12}O_{36}]^{16-}$ inhiberait le HIV-1RT via un ancrage par des interactions électrostatiques dans la région où l'enzyme s'accroche à l'ADN. Les propriétés redox pourraient aussi contribuer à l'activité biologique.^{2,119,126} Dans ce domaine, notre laboratoire a entamé quelques travaux fondamentaux concernant des substrats biologiques. Il a été montré, par exemple, que des POMs convenablement choisis permettent l'oxydation de la coenzyme NADH¹²⁷ ou de la L-cystéine.^{128,129} D'autres études ont été conduites sur l'interaction des POMs avec l'albumine du sérum humain, l'histone H1, la β -amyloïde.¹³⁰⁻¹³³

✓ Biochimie

Les techniques d'analyse utilisant les POMs ont été étendues au domaine de la biochimie. En effet, les POMs sont connus pour être de bons agents précipitants pour des protéines cibles. Par exemple, une des méthodes les plus couramment employée pour une mesure quantitative du cholestérol-HDL (« bon » cholestérol) repose sur la précipitation sélective du cholestérol-LDL (« mauvais » cholestérol) avec du phosphotungstate de sodium ($Na_3[PW_{12}O_{40}]$) et du chlorure de magnésium.¹³⁴ Après centrifugation, le surnageant contenant uniquement le cholestérol-HDL est alors dosé par méthode enzymatique. Par ailleurs, la méthode de Lowry,

mise au point en 1951, permet d'effectuer des dosages de protéines.¹³⁵ Cette méthode combine l'utilisation d'ions Cu^{II} et du réactif de Folin-Ciocalteu, mélange d'acide phosphotungstique ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) et d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$). Le principe de cette méthode est basé sur le fait que des acides aminés facilement oxydables tels que la cystéine, la tyrosine et le tryptophane puissent réduire les ions Cu^{II} en Cu^{I} , ces derniers réduisant alors les acides phosphotungstique et phosphomolybdique en oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) qui possèdent une absorption maximale autour de 750 nm et qui est proportionnelle à la quantité d'acides aminés oxydés. L'étalonnage par une protéine de structure connue et proche de celle étudiée permet alors une quantification des acides aminés présents.

✓ Applications en chimie analytique

Le molybdène et le tungstène ont la capacité de former des POMs avec de nombreux hétéro-éléments. Les POMs ainsi formés possédant alors des comportements spectroscopiques et électrochimique caractéristiques, cela a permis le développement de nouvelles méthodologies très sensibles pour la détection de ces hétéro-éléments. Par exemple, en 1994, S. Wang et al. ont déposé un brevet pour une méthode de détection du silicium, fondée sur la mesure de la luminescence de luminol oxydé par l'hétéropolyanion formé in situ avec le silicium, avec une limite de détection de $0,5 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$.¹³⁶ Un autre exemple, élaboré par T. Osakai et al., est basé sur la mesure du courant dû au POM formé in situ avec les ions phosphate présents dans le milieu. En effet, ce courant est proportionnel à la concentration en ions phosphate, et ce jusqu'à des concentrations de l'ordre de $0,02 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$.¹³⁷ Outre les méthodes de détection, des techniques d'extraction et de séparation ont également été mises au point, qui reposent notamment sur la précipitation sélective de cations avec les polyanions.¹³⁸ Par ailleurs, les POMs sont également utilisés comme agents contrastants en microscopie électronique, notamment pour des applications en biologie. En effet, de par le numéro atomique élevé de certains de leurs éléments, ils ont la capacité de faire dévier les électrons dans le diaphragme du microscope.¹³⁹

✓ Utilisation dans l'industrie des colorants, pigments et encres

Les POMs ont la capacité de former des précipités stables avec les colorants cationiques, entraînant ainsi de nombreuses applications. Par exemple, M. L. Hair et al. ont déposé un brevet en 1987 pour l'utilisation, dans des imprimantes à jet d'encre, d'un composé de type

colorant – polyéthylène glycol – hétéropolyanion.¹⁴⁰ Celui-ci forme, en solution aqueuse, une dispersion de particules de taille submicrométrique, permettant une bonne durabilité et une bonne qualité de l'image. De plus, les POMs peuvent aussi avoir une influence sur l'éclat de la couleur : la présence de polyoxotungstates dans les pigments tend à diminuer leur luminosité, tandis que la présence de polyoxomolybdates tend à l'augmenter.¹⁴⁰ Un brevet a également été déposé en 1968 par R. A. Clarke et al. pour l'utilisation de POM dans des colorants de fibres textiles comme le polyester et le polyacrylonitrile.¹⁴⁰

Conclusion

Dans ce chapitre de généralités, nous avons montré que la gamme des POMs est multiple et variée sur le plan structural. A partir des structures de base dites de « Keggin » et « Wells-Dawson », de nombreuses autres structures originales ont été synthétisées. Depuis la synthèse du premier HPA par BERZELIUS il y a environ deux siècles, le nombre de molécules ne cesse d'augmenter. Cet intérêt est dû aux multiples caractéristiques et propriétés des POMs ainsi qu'aux nombreux domaines d'application où peuvent intervenir ces molécules.

Références bibliographiques

- (1) Berzélius, J. *Pogg. Ann.* **1826**, 6, 369.
- (2) Hill, L. C. (ed.) *Chemical Reviews* **1998**, 98, 1.
- (3) Marignac, C. *Ann. Chim.* **1864**, 3, 5.
- (4) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag, 1983.
- (5) Rosenheim, A., Liebknecht, O. *Liebigs. Ann.* **1899**, 208, 62.
- (6) Souchay, P. *Ions minéraux condensés*; Masson et Cie: Paris, 1969.
- (7) Svanberg H., S. H. J. *Prakt. Chem.* **1848**, 44, 291.
- (8) Keggin, J. F. *Nature (London, U. K.)* **1933**, 132, 351.
- (9) Keggin, J. F. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1934**, 144, 75.
- (10) Contant, R.; Herve, G. *Rev. Inorg. Chem.* **2002**, 22, 63.
- (11) Pauling, L. J. *Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2868.
- (12) Smith, M. P., Georgetown University Diss. Abst. Int., 1972.
- (13) Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1975**, 48, 885.
- (14) Matsumoto, K. Y.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1975**, 48, 3146.
- (15) Teze, A.; Cadot, E.; Bureau, V.; Herve, G. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2000.
- (16) Johansson, G. *Acta Chem. Scand. (1947-1973)* **1960**, 14, 771.
- (17) Zhang, F.-Q.; Guan, W.; Zhang, Y.-T.; Xu, M.-T.; Li, J.; Su, Z.-M. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5472.
- (18) Mialane, P.; Dolbecq, A.; Lisnard, L.; Mallard, A.; Marrot, J.; Secheresse, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2398.
- (19) Anderson, J. S. *Nature (London, U. K.)* **1937**, 140, 850.
- (20) Dawson, B. *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 113.
- (21) Strandberg, R. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1974**, 28, 217.
- (22) Contant, R. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 568.
- (23) Courtin, P. *Rev. Chim. Miner.* **1971**, 8, 75.
- (24) Hervé, G., Tézé, A., Contant, R., Fruchard, J. M., *C. R. Acad. Sc. paris* **1974**, 278c, 179.
- (25) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Farlee, R. D. *Organometallics* **1985**, 4, 62.
- (26) Neiwert, W. A.; Cowan, J. J.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Weinstock, I. A. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6950.
- (27) Gibbs, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1885**, 7, 317.
- (28) Jeannin, Y.; Martin-Frere, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1664.
- (29) Bosing, M.; Loose, I.; Pohlmann, H.; Krebs, B. *Chem. - Eur. J.* **1997**, 3, 1232.
- (30) Loose, I.; Droste, E.; Boesing, M.; Pohlmann, H.; Dickman, M. H.; Rosu, C.; Pope, M. T.; Krebs, B. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2688.
- (31) Lefort *Ann. Chim. Phys.* **1822**, 525, 207.
- (32) Souchay, P. *Ann. chim. [12]* **1947**, 2, 203.
- (33) Wu, H. J. *Biol. Chem.* **1920**, 43, 189.
- (34) Strandberg, R. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1975**, A29, 350.
- (35) D'Amour, H. *Acta Crystallographica Section B* **1976**, 32, 729.
- (36) Contant, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 41.
- (37) Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, by A. F. Wells; Clarendon Press, 1945.
- (38) Contant, R.; Piro-Sellem, S.; Canny, J.; Thouvenot, R. *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **2000**, 3, 157.
- (39) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 830.
- (40) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belai, N.; Pope, M. T. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 342, 219.

- (41) Mbomekalle, I.-M.; Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belai, N.; Pope, M. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4132.
- (42) Mbomekalle, I.-M.; Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belai, N.; Pope, M. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 276.
- (43) Belai, N.; Dickman, M. H.; Pope, M. T.; Contant, R.; Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 169.
- (44) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Dalton Trans.* **2004**, 4094.
- (45) Contant, R.; Thouvenot, R. *Canadian Journal of Chemistry* **1991**, *69*, 1498.
- (46) Keita, B.; Nadjo, L. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *191*, 441.
- (47) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 267.
- (48) Kortz, U.; Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6412.
- (49) Bimbong, B. N. R. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud 11, 2011.
- (50) Weakley, T. J. R.; Evans, H. T., Jr.; Showell, J. S.; Tourne, G. F.; Tourne, M. C. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 139.
- (51) Finke, R. G.; Droge, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886.
- (52) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 1577.
- (53) Robert, F.; Leyrie, M.; Herve, G. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *B38*, 358.
- (54) Alizadeh, M. H.; Razavi, H.; Zonoz, F. M.; Mohammadi, M. R. *Polyhedron* **2003**, *22*, 933.
- (55) Anderson, T. M.; Zhang, X.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2477.
- (56) Bi, L.-H.; Huang, R.-D.; Peng, J.; Wang, E.-B.; Wang, Y.-H.; Hu, C.-W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 121.
- (57) Bi, L.-H.; Wang, E.-B.; Peng, J.; Huang, R.-D.; Xu, L.; Hu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 671.
- (58) Finke, R. G.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, *24*, 123.
- (59) Gomez-Garcia, C. J.; Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4016.
- (60) Kortz, U.; Al-Kassem, N. K.; Savelieff, M. G.; Al Kadi, N. A.; Sadakane, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4742.
- (61) Krebs, B.; Droste, E.; Piepenbrink, M.; Vollmer, G. C. *R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **2000**, *3*, 205.
- (62) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1163.
- (63) Mialane, P.; Marrot, J.; Mallard, A.; Herve, G. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 81.
- (64) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1235.
- (65) Zhang, X.; Anderson, T. M.; Chen, Q.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 418.
- (66) Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Campana, C. F.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4208.
- (67) Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Lachicotte, R. J.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4381.
- (68) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3257.
- (69) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Neiwert, W. A.; Zhang, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3924.
- (70) Contant, R.; Teze, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4610.
- (71) Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 720.
- (72) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Galan-Mascaros, J. R.; Gimenez-Saiz, C.; Gomez-Garcia, C. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2689.

- (73) Ritorto, M. D.; Anderson, T. M.; Neiwert, W. A.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 44.
- (74) Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Riviere, E.; Secheresse, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3523.
- (75) Muller, A.; Das, S. K.; Kogerler, P.; Bogge, H.; Schmidtman, M.; Trautwein, A. X.; Schunemann, V.; Krickemeyer, E.; Preetz, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3414.
- (76) Ziv, A.; Grego, A.; Kopilevich, S.; Zeiri, L.; Miro, P.; Bo, C.; Muller, A.; Weinstock, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6380.
- (77) Cronin, L.; Beugholt, C.; Krickemeyer, E.; Schmidtman, M.; Bogge, H.; Kogerler, P.; Luong, T. K. K.; Muller, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2805.
- (78) Muller, A.; Kogerler, P.; Kuhlmann, C. *Chem. Commun. (Cambridge)* **1999**, 1347.
- (79) Muller, A.; Krickemeyer, E.; Bogge, H.; Schmidtman, M.; Kogerler, P.; Rosu, C.; Beckmann, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4034.
- (80) Muller, A.; Beckmann, E.; Bogge, H.; Schmidtman, M.; Dress, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162.
- (81) Muller, A.; Roy, S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 153.
- (82) Schaeffer, C.; Merca, A.; Boegge, H.; Todea, A. M.; Kistler, M. L.; Liu, T.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P.; Mueller, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 149.
- (83) Muller, A.; Krickemeyer, E.; Bogge, H.; Schmidtman, M.; Beugholt, C.; Das, S. K.; Peters, F. *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5*, 1496.
- (84) Marleny Rodriguez-Albelo, L.; Ruiz-Salvador, A. R.; Sampieri, A.; Lewis, D. W.; Gomez, A.; Nohra, B.; Mialane, P.; Marrot, J.; Secheresse, F.; Mellot-Draznieks, C.; Biboum, R. N.; Keita, B.; Nadjio, L.; Dolbecq, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16078.
- (85) Zheng, S.-T.; Zhang, J.; Yang, G.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3909.
- (86) Khan, M. I. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 105.
- (87) Khan, M. I.; Yohannes, E.; Doedens, R. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3125.
- (88) Wang, X.-L.; Qin, C.; Wang, E.-B.; Su, Z.-M.; Li, Y.-G.; Xu, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7411.
- (89) Kozhevnikov, I. V.; Khankhasaeva, S. T.; Kulikov, S. M. *Kinet. Katal.* **1988**, *29*, 76.
- (90) Wada, T. *Compt. Rend.* **1964**, *259*, 553.
- (91) Liu, J.; Ortega, F.; Sethuraman, P.; Katsoulis, D. E.; Costello, C. E.; Pope, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1901.
- (92) Papaconstantinou, E. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 1.
- (93) Schaming, D., Thèse de Doctorat de l' Université Paris Sud - Paris XI (France), 2010.
- (94) Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjio, L.; Contant, R. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *381*, 243.
- (95) Cheng, L.; Pacey, G. E.; Cox, J. A. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 4223.
- (96) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nierlich, M.; Kortz, U.; Berthet, P.; Nadjio, L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5143.
- (97) Sun, C.; Zhao, J.; Xu, H.; Sun, Y.; Zhang, X.; Shen, J. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *435*, 63.
- (98) Xi, X.; Dong, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *114*, 257.
- (99) Zhai, S.; Liu, J.; Jiang, J.; Dong, S. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1165.
- (100) Pope, M. T. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Pergamon: Oxford, 2003, p 635.
- (101) Costa-Coquelard, C.; Sorgues, S.; Ruhlmann, L. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6394.
- (102) Dolbecq, A.; Mialane, P.; Keita, B.; Nadjio, L. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24509.
- (103) Pearson, A.; Bhosale, S.; Bhargava, S. K.; Bansal, V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7007.
- (104) Troupis, A.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 851.
- (105) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 361.
- (106) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1911.
- (107) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 5355.
- (108) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal., B* **2003**, *42*, 305.

- (109) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal., B* **2004**, 52, 41.
- (110) Troupis, A.; Gkika, E.; Triantis, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, 188, 272.
- (111) Troupis, A.; Triantis, T. M.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal., B* **2009**, 86, 98.
- (112) Belhouari, A.; Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R. *New J. Chem.* **1998**, 22, 83.
- (113) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 56.
- (114) Keita, B.; Benaissa, M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 663.
- (115) Toth, J. E.; Melton, J. D.; Cabelli, D.; Bielski, B. H. J.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1952.
- (116) Keita, B.; Nadjo, L. *Mater. Chem. Phys.* **1989**, 22, 77.
- (117) Keita, B.; Nadjo, L.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 258, 207.
- (118) Neumann, R.; Lissel, M. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4607.
- (119) M.T. Pope, A. M. *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity*; (Eds.) Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.
- (120) Matt, B.; Coudret, C.; Viala, C.; Jouvenot, D.; Loiseau, F.; Izzet, G.; Proust, A. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7761.
- (121) Wang, J.; Wang, H. S.; Fu, L. S.; Liu, F. Y.; Zhang, H. J. *Thin Solid Films* **2002**, 414, 256.
- (122) Zhang, D.; Zhang, Y.; Ma, H.; Yan, H.; Song, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 144, 369.
- (123) Tell, B.; Wagner, S. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 33, 837.
- (124) Yamase, T.; Ikawa, T. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 45, L55.
- (125) Keita, B.; Nadjo, L. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1988**, 85, 227.
- (126) Saha, A. K.; Crans, D. C.; Pope, M. T.; Simone, C. M.; Glew, R. H. *J. Biol. Chem.* **1991**, 266, 3511.
- (127) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L.; de Oliveira, P.; Ranjbari, A.; Contant, R. *C. R. Chim.* **2005**, 8, 1057.
- (128) Keita, B.; Contant, R.; Mialane, P.; Secheresse, F.; de Oliveira, P.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 767.
- (129) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; de Oliveira, P.; Ranjbari, A.; Justum, Y.; Nadjo, L.; Pompon, D. *J. Cluster Sci.* **2006**, 17, 221.
- (130) Zhang, G.; Keita, B.; Brochon, J.-C.; De Oliveira, P.; Nadjo, L.; Craescu, C. T.; Miron, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 1809.
- (131) Zhang, G.; Keita, B.; Craescu, C. T.; Miron, S.; de Oliveira, P.; Nadjo, L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 11253.
- (132) Zhang, G.; Keita, B.; Craescu, C. T.; Miron, S.; de Oliveira, P.; Nadjo, L. *Biomacromolecules* **2008**, 9, 812.
- (133) Zheng, L.; Ma, Y.; Zhang, G.; Yao, J.; Bassil, B. S.; Kortz, U.; Keita, B.; de Oliveira, P.; Nadjo, L.; Craescu, C. T.; Miron, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5189.
- (134) Warnick, G. R.; Mayfield, C.; Benderson, J.; Chen, J. S.; Albers, J. J. *Am J Clin Pathol* **1982**, 78, 718.
- (135) Lowry, O. H.; Rosebrough, N. J.; Farr, A. L.; Randall, R. J. *J. Biol. Chem.* **1951**, 193, 265.
- (136) Katsoulis, D. E. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1998**, 98, 359.
- (137) Osakai, T.; Himeno, S.; Saito, A.; Katano, H. *Electroanalysis (N. Y.)* **1993**, 5, 275.
- (138) Svec, V.; Mikulaj, V.; Hanzel, R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, 208, 487.
- (139) Stockert, J. C.; Blanco, J.; Ferrer, J. M.; Trigoso, C.; Tato, A.; Del, C. P.; Gomez, A.; Testillano, P.; Risueno, M. C. *Acta Histochem* **1989**, 86, 151.
- (140) Mueller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1998**, 98, 239.

Liste des schémas

Schéma I-1 : Formation des POMs.	9
Schéma I-2 : (A) Assemblage de trois octaèdres pour former un groupement trimétallique M_3O_{13} . (B) Structure dite de type Keggin.	11
Schéma I-3 : Isomères de la structure de type Keggin obtenus par rotation de $\pi/3$ des fragments M_3O_{13}	12
Schéma I-4 : (A) Groupement dimétallique M_2O_{10} , (B) demi-anion $[XM_9O_{34}]^{m-}$ et (C) structure de Wells- Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$	14
Schéma I-5 : Différentes structures d'espèces lacunaires issues de la structure de type Wells-Dawson $[\alpha-As_2W_{18}]$	15
Schéma I-6 : POMs de Structure «Sandwich» symétrique (A) Structure de base : un fragment de type Keggin (XW_9), (B) Structure de base : un fragment de type Dawson (X_2W_{15}).	16
Schéma I-7 : (a) Structure «Sandwich» dite de type «Banane».	17
(b) Structure dite de type «Couronne».	17
Schéma I-8 : Polyoxomolybdates géants : $\{Mo_{132}\}$, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, $\{Mo_{176}\}$ et $\{Mo_{368}\}$	19
Schéma I-9 : Réseau infini obtenu par formation de liaison Mo–O–Mo entre des unités de $\{Mo_{154}\}$. Projection suivant l'axe cristallographique b. ⁸³	20
Schéma I-10 : Réseau (A) $[PMo^V_8Mo^{VI}_4O_{36}(OH)_4Zn_4(C_8H_4O_2)_2]^{3-}$ ⁸⁴ et	21
(B) $\{[Ni_6(OH)_3(H_2O)(en)_3(PW_9O_{34})]Ni_6(OH)_3(H_2O)_4(en)_3(PW_9O_{34})(C_8H_4O_2)_{1,5}\}$ ⁸⁵	21
Schéma I-11 : Domaines de recherche des POMs (Web of Science, période 1945 – 2013).	25
Schéma I-12 : Illustration d'un processus de photo-catalyse.	26
Schéma I-13 : Illustration simplifiée d'un processus d'électro-catalyse.	26

Liste des figures

Figure I-1 . Voltampérogramme cyclique de 0,2 mM $\alpha-[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ en milieu 0,4 M AcOLi + AcOH pH 6, faisant apparaître quatre vagues de réduction réversibles mono-électroniques et une vague de réduction bi-électronique. Electrode de travail : carbone vitreux. $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$	23
--	----

Chapitre II : Etudes expérimentales et théoriques (DFT) des POMs
 $[(\text{FeOH}_2)_2\mathcal{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $(\mathcal{MOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ ($\mathcal{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}},$
 $\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ et $\text{X} = \text{As}^{\text{V}}$ ou P^{V})



Résumé

Dans ce deuxième chapitre, une étude novatrice du comportement électrochimique des polyoxométallates (POMs) de type « Sandwich » de la famille Wells-Dawson substitués à la fois par deux centres Fe^{III} et deux autres ions de métaux de transition M (avec $\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ou Zn^{II}) a été effectuée. Les complexes étudiés sont du type $[(\text{FeOH}_2)_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ ou As^{V} et $n = 13$ ou 14). Dans la structure du POM, les centres Fe^{III} peuvent être soit en position interne soit externe. Les résultats obtenus par des méthodes expérimentales (voltamétrie cyclique et électrolyse) et des calculs théoriques (DFT : Théorie de la Fonctionnelle de Densité, en anglais « Density Functional Theory ») ont permis de déterminer les valeurs des potentiels redox associées à la réduction des centres Fe^{III} dans ces espèces moléculaires. L'influence de la position des centres Fe^{III} , la nature des centres métalliques M associés et la distribution de la densité électronique dans les clusters tétra-nucléaires ($[(\text{FeOH}_2)_2\text{M}_2]$ et $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}_2]$) ont été étudiés et rationalisés afin d'expliquer les comportements observés. Les résultats suggèrent que les isomères les plus stables sont ceux dans lesquels les centres Fe^{III} sont en positions internes ($[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}_2]$). Par conséquent, leur réduction est plus difficile que celle des isomères dans lesquels les centres Fe^{III} sont en positions externes ($[\text{Fe}_2(\text{MOH}_2)_2]$). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication par notre Laboratoire en collaboration avec l'équipe du Prof. J. M. Poblet.¹ Précisons ici que l'intérêt porté à ces POMs contenant les centres Fe^{III} est essentiellement dû à leur efficacité dans les réactions de réduction électro-catalytique des NO_x , du H_2O_2 et du O_2 . Les applications de ces composés pour la réduction électro-catalytique des NO_x et du O_2 feront d'ailleurs l'objet du chapitre III.

Sommaire chapitre II

I- Contexte	40
II- Synthèse des POMs	42
II-1. Synthèse des précurseurs	42
II-2. Synthèse des POMs de type « Sandwich » tétra-nucléaire à partir du précurseur $[(\text{NaOH})_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$)	47
II-3. Synthèse des POMs de type « Sandwich » tétra-nucléaire à partir du précurseur $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	50
III- Etudes électrochimiques des composés synthétisés	52
III-1. Etude électrochimique du précurseur tri-lacunaire $[\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et du composé parent saturé $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	53
III-2. Caractérisation électrochimique de $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{16-}$	54
III-3. Etudes électrochimiques des composés $[(\text{MOH})_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $[(\text{FeOH})_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$	55
III-3.1 Etudes en milieu acétate de lithium pH 6	56
III-3.2. Etudes en milieu sulfate de lithium pH 3	59
III-3.3. Influence de la position des centres métalliques M sur les valeurs des potentiels de réduction de Fe^{III}	61
IV- Etudes théorique (DFT) des composés $[(\text{FeOH})_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $[(\text{MOH})_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$	62
IV-1. Principes généraux	62
IV-2. Type de base et paramètres utilisés	63
IV-3. Résultats des calculs DFT	64
IV-3.1 Stabilité relative des deux isomères	64
IV-3.2 Localisation de l'électron dans le cluster métallique après réduction	66
IV-3.3 Cas particulier des clusters $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Fe}_2]$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cu}_2]$	70
Conclusion	71
Références bibliographiques	72
Liste des tableaux	74
Liste des figures	74
Annexe 1	76

I- Contexte

Il est important de rappeler qu'une sous-classe versatile et assez attrayante de POMs est constituée d'espèces de type « Sandwich » (« Sandwich Type POMs », STPs, en anglais). Elles sont basées sur des fragments Keggin $[XW_9O_{33}]^{n-}$, $[XW_9O_{34}]^{n-}$ et $[XW_{10}O_{36}]^{n-}$, $X = As^V$, P^V , Si^{IV} , ...) ou Wells-Dawson $[X^V_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, $X = As^V$ ou P^V) qui prennent en sandwich un nombre variable de cations de métaux de transition (Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , ...etc.), ces derniers formant alors un cluster métallique qui se retrouve dans la région médiane ou équatoriale de l'ensemble. Cette région comporte 2, 3 ou 4 centres métalliques identiques ou différents. Les principales différences observées entre les STPs basés sur des fragments Keggin ou Wells-Dawson sont la charge moléculaire globale et la taille. L'étude des propriétés physico-chimiques de cette sous-classe de molécules s'est considérablement accrue ces dernières années, en raison de leurs applications potentielles dans différents domaines tels que la catalyse, le magnétisme moléculaire, etc.

Les STPs qui nous intéressent dans le cadre de ce travail sont basés sur des architectures Wells-Dawson. Les premiers composés connus de cette famille sont les anions $[(MOH_2)_2M_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($M = Co^{II}$, Cu^{II} , Zn^{II}) contenant quatre centres métalliques divalents identiques M^{II} pris en sandwich. ² Le premier POM de cette famille contenant des centres métalliques trivalents est l'anion $[(Fe^{III}OH_2)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$. Ce dernier a été synthétisé et caractérisé par Hill et al. en 1997. ³ Il existe plusieurs exemples dans lesquels le nombre de centres métalliques "d" présents dans la région équatoriale de la molécule de type « Sandwich » est inférieur à quatre (3 ou 2). Les centres métalliques "d" manquants sont alors remplacés par les ions de métaux alcalins comme le Na^I . On peut citer les complexes suivants : $[(NaOH_2)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ et $[(NaOH_2)(FeOH_2)Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$, où $X = As^V$ ou P^V ; ⁴ $[(NaOH_2)_2Cu_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$, où $X = As^V$ ou P^V ; ⁵ $[Na_2(H_2O)_2M_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ avec $M = Ni^{II}$, Mn^{II} et Mn^{III} ; ^{6,7} $[Na_2(H_2O)_2Co_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ et $[(NaOH_2)(MOH_2)M_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{17-}$, où $M = Co^{II}$ et Mn^{II} . ^{8,9} Dans ce dernier type de molécule, la substitution des centres Na^I par des ions de métaux de transition "d" a conduit à une nouvelle classe de composés « Sandwich » appelée complexes de métaux mixtes $[Ni_2(H_2O)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$, $[Zn_2(H_2O)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ avec $X = As^V$ ou P^V et $[Na_2(H_2O)_2Mn_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$. ^{6,7,10,11}

Les études théoriques combinées aux observations expérimentales peuvent fournir une vue très détaillée du comportement et de la distribution des électrons dans ces systèmes polymétalliques. En effet, en plus de l'électrochimie, les calculs de chimie quantique peuvent contribuer largement à comprendre la distribution des électrons de valence des atomes localisés dans le plan équatorial de ces molécules. La chimie quantique apparaît donc comme un outil capital pour comprendre et corroborer les résultats expérimentaux à l'échelle moléculaire.

Le but de ce chapitre est donc d'étudier le comportement électrochimique des complexes de métaux mixtes $[Fe_2(OH_2)_2M_2X_4W_{30}O_{112}]^{n-}$ et $[M_2(OH_2)_2Fe_2X_4W_{30}O_{112}]^{n-}$ ($X = P^V$ ou As^V et $n = 13$ ou 14), qui contiennent les centres Fe^{III} et d'autres métaux de transition M ($M = Cr^{III}$, Mn^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II}) au moyen de mesures expérimentales et des calculs DFT. La structure cristallographique des complexes étudiés est représentée ci-dessous (figure II-1) :

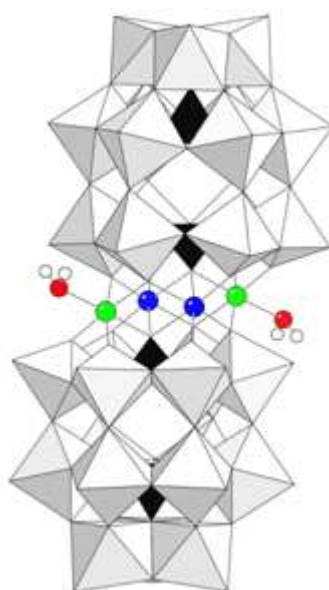


Figure II-1. Structure de type sandwich basée sur des POMs de type Wells-Dawson, contenant un cluster de quatre atomes métalliques compris entre deux fragments $[X_2W_{15}O_{56}]$. Les sphères vertes et bleues correspondent aux métaux en positions externes et internes, respectivement. Les sphères rouges et blanches correspondent, respectivement, aux atomes d'oxygène et d'hydrogène.

Il apparait donc, d'après la figure II-1, que pour les molécules de type « Sandwich » mixte $[Fe_2(OH_2)_2M_2X_4W_{30}O_{112}]^{n-}$ et $[M_2(OH_2)_2Fe_2X_4W_{30}O_{112}]^{n-}$ étudiées ici, l'un des facteurs de différenciation le plus marquant est la position des atomes de fer au sein du cluster métallique tétra-nucléaire ($[Fe_2(OH_2)_2M_2]$ ou $[Fe_2(OH_2)_2M_2]$) : en position interne (bleu), liés à six atomes d'oxygène appartenant exclusivement aux deux fragments tungstiques $[X_2W_{15}O_{56}]$ ou en position externe (verte) et liés seulement à cinq atomes d'oxygène des deux fragments tungstiques et à une molécule d'eau qui complète la sphère de coordination octaédrique.

II- Synthèse des POMs

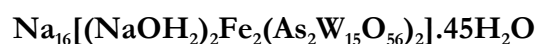
La synthèse des POMs nécessite des conditions de réaction précises (pH, concentration des réactifs, temps et température de chauffage). Dans ce paragraphe, les procédures de synthèse utilisées pour obtenir, au cours d'étapes successives, les différentes molécules de POMs étudiées sont décrites.

II-1. Synthèse des précurseurs

➤ Précurseurs $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ et $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ ($X = As^V$ ou P^V)

Tous les POMs de type « Sandwich » préparés sont des dérivés du tungstodiarisénate (ou du tungstodiphosphate) de structure Wells-Dawson $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ et par extension de son dérivé lacunaire $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ ($X = As^V$ ou P^V). Ceux-ci sont obtenus suivant des méthodes déjà publiées.¹²⁻¹⁵ Leur pureté est confirmée par spectrophotométrie infrarouge et par voltamétrie cyclique.

➤ Précurseurs $[(NaOH_2)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ et $[(NaOH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ ($M = Cr^{III}$, Mn^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II})



Le composé $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$ est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.⁴

Un échantillon pur du composé $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$ (10 g ; 2,2 mmol) est suspendu dans 100 mL de 0,5 M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6). Au mélange ainsi obtenu nous ajoutons lentement un échantillon de $FeSO_4.7H_2O$ cristallisé (0,64 g ; 2,0 mmol). Le mélange

hétérogène se solubilise progressivement. Au bout de 15 minutes d'agitation, lorsque la solution est devenue à peu près limpide, nous la filtrons rapidement. Nous traitons le filtrat vert-sombre avec du NaCl solide (6 g ajouté d'un seul coup) et la préparation est conservée au réfrigérateur (4°C). Au bout de 24 heures d'évolution, le précipité vert-sombre qui s'est formé est récupéré par filtration et re-dissous dans 80 mL d'une solution 1 M NaCl. Nous maintenons cette solution sous agitation et chauffage (80°C) pendant environ 2 heures. Sa coloration vire progressivement du vert-sombre au jaune claire, indiquant l'oxydation des centres Fe^{II} en Fe^{III} . La préparation est filtrée à chaud. Au cours du refroidissement, un matériau cristallin de couleur jaune clair précipite. Ce précipité est récupéré sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. On récupère 7,3 g de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2As_4W_{30}O_{112}].45H_2O$, soit un rendement de 72,5%.

$Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2].50H_2O$

La même procédure que celle décrite pour $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2].50H_2O$ en utilisant le composé $Na_{12}[P_2W_{15}O_{56}].20H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 70,5 %.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Mn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].33H_2O$

Le composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Mn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].33H_2O$ est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.¹⁶

Un échantillon pur du composé $Na_{12}As_2W_{15}O_{56}.21H_2O$ (5 g ; 1,1 mmol) est suspendu dans 50 mL de 0,5 M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6). Au mélange ainsi obtenu nous ajoutons lentement un échantillon de $MnCl_2.4H_2O$ cristallisé (0,21 g ; 2,2 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement. Au bout de 15 minutes d'agitation, lorsque la solution est devenue à peu près limpide, nous la filtrons rapidement. Nous traitons le filtrat marron-clair avec du NaCl solide (5 g ajouté d'un seul coup). Le précipité marron-clair qui apparaît est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous avons obtenu 4,2 g du composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Mn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].33H_2O$, soit un rendement de 83,79 %.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Mn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].55H_2O$

La même procédure que celle décrite ci-dessus pour le composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Mn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].33H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Mn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].55H_2O$ en utilisant la composé $Na_{12}[P_2W_{15}O_{56}].20H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 83,5 %.

$Na_{16}[(NaOH_2)_2Mn^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].50H_2O$

Le composé $Na_{16}[(NaOH_2)_2Mn^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].50H_2O$ est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature. ⁷

1,60 g d'un échantillon pur de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Mn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].33H_2O$ synthétisé comme décrit ci-dessus est dissout dans 50 mL de 0,5 M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6). La solution obtenue est traitée avec 0,50 g (0,21 mmol) de $Na_2S_2O_8$ sous agitation magnétique et chauffage (80°C) pendant 2 heures. Sa coloration évolue alors de l'orange au marron foncé. Après filtration à chaud, le filtrat limpide est traité par 2 g de NaCl Solide et laissé à l'air libre. Au bout d'un jour d'évolution, les cristaux de couleur marron qui s'y sont formés sont récupérés par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous avons obtenu 0,75 g du composé $Na_{16}[(NaOH_2)_2Mn^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].50H_2O$, soit un rendement de 45,4 %.

$Na_{16}[(NaOH_2)_2Mn^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].53H_2O$

La même procédure que celle décrite pour $Na_{18}[(NaOH_2)_2Mn^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].33H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Mn^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].53H_2O$ en utilisant le composé $Na_{12}[P_2W_{15}O_{56}].20H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 46,5 %.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Ni^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].41H_2O$

Le composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Ni^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].41H_2O$ est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature. ⁶

Un échantillon pur du composé $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$ (10 g ; 2,2 mmol) est suspendu dans 50 mL de 0,5M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6). Au mélange ainsi obtenu, nous ajoutons lentement un échantillon de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ cristallisé (0,53 g, 2,23 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement. Au bout de 15 minutes d'agitation, lorsque la

solution est devenue limpide, nous la filtrons rapidement à travers un papier filtre. Nous traitons ensuite le filtrat rose-pâle avec du NaCl solide (6 g ajouté d'un seul coup). Le précipité rose qui apparaît est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous obtenons 7,8 g (soit 77,8 % de rendement) d'une poudre verdâtre qui correspond au composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Ni^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].41H_2O$.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Ni^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].52H_2O$.

La même procédure que celle décrite pour $Na_{18}[(NaOH_2)_2Ni^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].41H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Ni^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].52H_2O$ en utilisant le composé $Na_{12}[P_2W_{15}O_{56}].20H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 78,3 %.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Cu^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$

Le composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Cu^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$ est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.⁵

Un échantillon pur du composé $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$ (5 g ; 1,1 mmol) est suspendu dans 50 mL de 0,5 M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6). Au mélange ainsi obtenu nous, ajoutons lentement un échantillon de $CuSO_4.5H_2O$ cristallisé (0,29 g ; 0,001 mol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement. Au bout de 15 minutes d'agitation, lorsque la solution est devenue à peu près limpide, nous la filtrons rapidement. Nous traitons ensuite le filtrat vert-clair avec du NaCl solide (5 g ajouté d'un seul coup). Le précipité vert-clair qui apparaît est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous avons obtenu 4,6 g du composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Cu^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$, soit un rendement de 88 %.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Cu^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].32H_2O$.

La même procédure que celle décrite pour $Na_{18}[(NaOH_2)_2Cu^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Cu^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].32H_2O$ en utilisant le composé $Na_{12}[P_2W_{15}O_{56}].20H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 78,9 %.

$Na_{16}[(NaOH_2)_2Cr^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$

Un échantillon pur du composé $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$ (2,14 g ; 0,48 mmol) est suspendu dans 30 mL de 0,5 M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6). Au mélange ainsi obtenu, nous ajoutons lentement un échantillon de $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ cristallisé (0,20 g ; 0,48 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement sous agitation à température ambiante. La solution est ensuite chauffée modérément (50°C) pendant environ 5 minutes, puis l'agitation est maintenue pendant une demi-heure supplémentaire afin de ramener la température de la solution à l'ambiante. Après filtration, la solution verte est traitée par 2 g de NaCl solide et laissée à l'air libre. Au bout de 3 jours, nous récupérons sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), 0,42 g (20 % de rendement) d'un matériau vert cristallisé qui est lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre.

$Na_{16}[(NaOH_2)_2Cr^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].43H_2O$

La même procédure que celle décrite pour $Na_{16}[(NaOH_2)_2Cr^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Cr^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].43H_2O$ en utilisant le composé $Na_{12}[P_2W_{15}O_{56}].20H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 23 %.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Co^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].27H_2O$

Un échantillon pur du composé $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$ (10 g ; 2,2 mmol) est suspendu dans 50 mL de 0,5 M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6). Au mélange ainsi obtenu, nous ajoutons lentement un échantillon de $Co(NO_3)_2.6H_2O$ cristallisé (0,65 g ; 2,2 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement. Au bout de 15 minutes d'agitation, lorsque la solution est devenue limpide, nous la filtrons rapidement à travers un papier filtre. Nous traitons ensuite le filtrat rose-pâle avec du NaCl solide (6 g ajouté d'un seul coup). Le précipité rose qui apparaît est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous obtenons 8,46 g (86,2 % de rendement) d'une poudre rosâtre de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Co^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].30H_2O$.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Co^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$

La même procédure que celle décrite pour $Na_{18}[(NaOH_2)_2Co^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].30H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Co^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$ en utilisant le

composé $Na_{12}[P_2W_{15}O_{56}].20H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 85,7 %.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Zn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].27H_2O$.

Un échantillon pur du composé $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$ (10 g ; 2,2 mmol) est suspendu dans 50 mL de 0,5M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6). Au mélange ainsi obtenu, nous ajoutons lentement un échantillon de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ cristallisé (0,65 g ; 2,2 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement. Au bout de 15 minutes d'agitation, lorsque la solution est devenue limpide nous la filtrons rapidement à travers un papier filtre. Nous traitons ensuite le filtrat incolore avec du NaCl solide (6 g ajouté d'un seul coup). Le précipité blanc qui apparaît est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous obtenons 8,46 g (86,2% de rendement) d'une poudre rosâtre qui correspond au composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Zn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].30H_2O$.

$Na_{18}[(NaOH_2)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$.

La même procédure que celle pour $Na_{18}[(NaOH_2)_2Zn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].27H_2O$ décrite ci-dessus est appliquée pour la préparation de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$ en utilisant le composé $Na_{12}[P_2W_{15}O_{56}].20H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 85,7 %.

II-2. Synthèse des POMs de type « Sandwich » tétra-nucléaire à partir du précurseur $[(NaOH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ (M = Cr^{III} , Mn^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II})

$Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Ni^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].24H_2O$, $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Ni^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].37H_2O$,

$Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Zn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].32H_2O$ et $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].39H_2O$ sont préparés d'après les procédures décrites dans littérature.^{6,11} Nous décrivons uniquement les composés nouveaux.

$Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Mn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].41H_2O$

Dans une solution constituée de 20 mL de 1 M NaCl, on dissout 0,080 g de $FeSO_4.7H_2O$, puis 1,0 g de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Mn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].55H_2O$ que l'on ajoute par petites portions, à

température ambiante. La solution est ensuite chauffée modérément (50°C) pendant environ 5 minutes, puis l'agitation est maintenue pendant une demi-heure supplémentaire afin de ramener la température de la solution à l'ambiante et laissée à l'air libre. Le matériau solide qui y apparaît au bout de 24 h est re-dissout à chaud (80°C pendant 3h), puis filtré à chaud. La solution limpide, laissée à l'air libre, laisse apparaître au bout de deux jours des cristaux jaunes récupérés par filtration, lavés deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous récupérons 0,58 g (64,7 % de rendement) de cristaux jaunes correspondant au composé $Na_{12}[(Fe^{III}OH_2)_2Mn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].41H_2O$.

$Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Mn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].34H_2O$

La même procédure que celle décrite pour $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Mn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].41H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Mn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].34H_2O$ en utilisant le composé $Na_{16}[(NaOH_2)_2Mn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].55H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 62,4 %.

$Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Co^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].40H_2O$

Dans une solution constituée de 2,5 mL de 0,5 M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6) et 2,5 mL de 1 M NaCl, on dissout 0,82 g de $FeSO_4.7H_2O$ puis on ajoute par petites portions 1,0 g de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Co^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].27H_2O$. La solution est chauffée à environ 80°C pendant environ 1 h et filtrée à chaud. Le matériau insoluble de couleur rouille est éliminé et le filtrat limpide est conservé au réfrigérateur (4°C) pendant 24h. Les cristaux qui y apparaissent sont récupérés par filtration, lavés deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séchés à l'air libre. Nous récupérons 0,72 g (72 % de rendement) de cristaux jaunes correspondant au composé $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Co^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].40H_2O$.

$Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Co^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].34H_2O$

La même procédure que celle décrite pour $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Co^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].40H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Co^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].34H_2O$ en utilisant le composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Co^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 74,1 %.

$Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Zn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].43H_2O$

Dans une solution constituée de 20 mL de 1 M NaCl, on dissout 0,81 g de $FeSO_4.7H_2O$, puis 1,0 g de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Zn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].27H_2O$ que l'on ajoute par petites portions, à

température ambiante. La solution est ensuite chauffée modérément (50°C) pendant environ 5 minutes, puis l'agitation est maintenue pendant une demi-heure supplémentaire afin de ramener la température de la solution à l'ambiante et laissée à l'air libre. Le matériau solide qui y apparait au bout de 24 h est re-dissout à chaud (80°C pendant 3h), puis filtré à chaud. La solution limpide, laissée à l'air libre, laisse apparaître au bout de deux jours des cristaux jaunes récupérés par filtration, lavés deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous récupérons 0,78 g (94 % de rendement) de cristaux jaunes correspondant au composé $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Zn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].43H_2O$.

$Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].39H_2O$.

La même procédure que celle décrite pour $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Zn^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].43H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{14}[(Fe^{III}OH_2)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].39H_2O$ en utilisant le composé $Na_{18}[(NaOH_2)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 89 %.

Synthèse de $Na_{14}[(FeOH_2)_2Cu_2(P_2W_{15}O_{56})_2].40H_2O$

On dissout 0,11 g de $FeSO_4.7H_2O$ (0,4mmol) dans 30 mL d'une solution aqueuse 1 M en NaCl. Puis on ajoute très lentement par petites portions 1,50 g de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Cu_2(P_2W_{15}O_{56})_2].34H_2O$. La solution est remuée pendant environ une heure autour de 60°C. La coloration verte sombre de la solution vire progressivement au jaune ; elle est filtrée, puis traitée par environ 1,0 g de NaCl, le précipité qui apparait est récupéré par filtration, essoré et séché à l'air libre. Nous obtenons 0,80 g du composé $Na_{14}[(FeOH_2)_2Cu_2(P_2W_{15}O_{56})_2].40H_2O$, soit un rendement de 98 %.

Synthèse de $Na_{14}[(FeOH_2)_2Cu_2(As_2W_{15}O_{56})_2].25H_2O$.

La synthèse du composé $[(FeOH_2)_2Cu_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ est identique à celle décrite ci-dessus pour son homologue $Na_{14}[(FeOH_2)_2Cu_2(P_2W_{15}O_{56})_2].40H_2O$ contenant le phosphore, à la seule différence qu'à la place de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Cu_2(P_2W_{15}O_{56})_2].34H_2O$, on utilise 1,50 g de $Na_{18}[(NaOH_2)_2Cu_2(As_2W_{15}O_{56})_2].38H_2O$. Nous obtenons 0,40 g du composé correspondant à la formule $Na_{14}[(FeOH_2)_2Cu_2(As_2W_{15}O_{56})_2].25H_2O$, soit un rendement de 26%.

II-3. Synthèse des POMs de type « Sandwich » tétra-nucléaire à partir du précurseur $[(NaOH_2)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$

$Na_{14}[(Ni^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].54H_2O$, $Na_{14}[(Ni^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].24H_2O$, $Na_{14}[(Zn^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].27H_2O$ et $Na_{14}[(Zn^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].48H_2O$ sont préparés d'après les procédures décrites dans la littérature.^{6,10,11} Nous décrivons uniquement les composés nouveaux. Notons aussi que nous n'avons pas pu isoler des échantillons purs des deux composés $[(Cr^{III}OH_2)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$ et $[(Mn^{III}OH_2)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$ ($X = P^V$ ou As^V).

$Na_{14}[(Co^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$

Dans une solution constituée de 2,5 mL de 0,5 M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6) et 2,5 mL de 1 M NaCl, on dissout 1,0 g d'un échantillon pur du composé $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$. La solution est chauffée à environ 80°C jusqu'à dissolution complète, puis nous additionnons par petites portions 55 mg du $CoCl_2.6H_2O$ (0,23 mmol). Nous laissons évoluer pendant environ 30 minutes à la même température, puis le mélange est filtré à chaud. Le précipité qui apparaît au cours du refroidissement est récupéré par filtration, essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous récupérons 0,28g (28% de rendement) d'une poudre jaunâtre correspondant au composé $Na_{14}[(Co^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$.

$Na_{14}[(Co^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].44H_2O$.

La même procédure que celle décrite pour $Na_{14}[(Co^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].35H_2O$ est appliquée pour la préparation de $Na_{14}[(Co^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].44H_2O$ en utilisant le composé $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].50H_2O$ à la place du composé contenant As. On obtient un rendement de 30,2 %.

$Na_{14}[(CuOH_2)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2].26H_2O$

0,2 g de $CuSO_4.5H_2O$ (0,8 mmol) sont dissous dans 40 mL de 1 M NaCl de sodium. Puis on ajoute par petites portions et lentement 2,0 g de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2].50H_2O$ (0,2 mmol), la solution est remuée pendant environ 30 minutes puis traitée par 1,0 g de NaCl solide. Le précipité qui apparaît est récupéré par filtration, essoré et séché à l'air libre. Nous

obtenons 0,63 g du composé $Na_{14}[(CuOH_2)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2].26H_2O$, soit un rendement de 32,6%.

$Na_{14}[(CuOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2].47H_2O$

La synthèse de ce composé est identique à celle décrite ci-dessus pour son homologue $Na_{14}[(CuOH_2)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2].26H_2O$ contenant le phosphore, à la seule différence qu'à la place de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2].50H_2O$, on utilise 2,0 g de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$. Nous obtenons 0,29 g du composé correspondant à la formule $Na_{14}[(CuOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2].47H_2O$, soit un rendement de 18,8%.

$Na_{14}[(Mn^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].29H_2O$

Un échantillon de 0,1 g de $MnCl_2.4H_2O$ (0,5 mmol) est dissous dans 10 mL d'une solution molaire de NaCl. Par la suite, 1,9 g de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$ (0,207 mmol) sont ajoutés lentement sous agitation à cette solution. Ce mélange est chauffé au bain-marie à 65°C pendant environ 5 minutes. Il est par la suite filtré à chaud et laissé à l'air libre. Après une semaine, 1,5 g de cristaux marrons sont récupérés, soit un rendement de 83,3%. Ce composé a pour formule $Na_{14}[(MnOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2].29H_2O$.

$Na_{14}[(Mn^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].38H_2O$

La synthèse de ce composé est identique à celle décrite ci-dessus pour son homologue $Na_{14}[(MnOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2].54H_2O$ contenant l'arsenic, à la seule différence qu'à la place de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2].45H_2O$, on utilise 2,0 g de $Na_{16}[(NaOH_2)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2].50H_2O$. Nous obtenons 0,29 g du composé correspondant à la formule $Na_{14}[(MnOH_2)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2].47H_2O$, soit un rendement de 18,8%.

III- Etudes électrochimiques des composés synthétisés

Cette section est consacrée aux caractérisations électrochimiques des POMs synthétisés. Nous insisterons particulièrement sur les propriétés redox des centres Fe^{III} . Ainsi, l'influence de la nature et de la position des centres M associés aux centres Fe^{III} sur les propriétés redox sera évaluée avec attention. Les processus redox des centres Fe^{III} sont également étudiés en fonction du pH et de l'électrolyte support.

Avant d'étudier le comportement électrochimique des POMs synthétisés, il est nécessaire de connaître leur domaine de stabilité sur une échelle de pH. En effet, il est connu que les POMs peuvent se transformer ou se décomposer complètement suivant le pH de la solution dans laquelle ils sont dissous. Leur stabilité en fonction du pH et du temps a été évaluée en enregistrant leur spectre UV-visible entre 200 nm et 1200 nm sur une période d'au moins 24 heures. La stabilité de ces complexes a également été évaluée par voltamétrie cyclique. En effet, la reproductibilité des voltamogrammes cycliques de chaque complexe sur une durée d'environ 10 heures que peut nécessiter une étude électrochimique complète, peut être considérée comme un critère de stabilité complémentaire à la spectroscopie UV-Visible qui compare la reproductibilité des spectres. En tenant compte des plages de stabilité de chacun des POMs étudiés, les caractérisations électrochimiques sont faites dans les trois milieux d'étude suivants : le tampon 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$, pH 3 et le tampon, 1 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$, pH 5 et 6.

Les études sont menées avec une concentration de POMs égale à 2×10^{-4} M. La cellule électrochimique est une cellule classique à trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) et la contre-électrode une plaque de platine de grande surface. Ces deux électrodes se trouvent dans des manchons remplis du même tampon et ayant une pastille de verre fritté à l'extrémité. L'électrode de travail, soigneusement polie, est soit un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre, soit une plaque de carbone vitreux dont les dimensions efficaces (partie plongeant dans la solution) sont de 10 mm×10mm×1mm (utilisée surtout pour les électrolyses). Avant chaque expérience, les solutions sont désoxygénées soigneusement par barbotage d'argon pur pendant au moins 30 minutes et une pression positive de ce gaz est maintenue au cours de toute la manipulation. Les expériences sont conduites à température ambiante, celle du laboratoire, qui est supposée constante et égale à 20°C. Tous les voltamogrammes cycliques (CVs) sont enregistrés, sauf dans les cas exceptionnels, à la vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹.

III-1. Etude électrochimique du précurseur tri-lacunaire $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ et du composé parent saturé $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$

Au cours de cette étude, nous avons caractérisé pour la première fois par voltamétrie cyclique, dans le milieu $0,5\text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3, les précurseurs tri-lacunaires $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (avec $X = \text{As}$ ou P) où ils sont apparus suffisamment stables à l'échelle de temps de l'expérience. Ceci a permis une comparaison plus directe avec le dérivé parent dit "saturé", $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (avec $X = \text{As}$ ou P). La Figure II-2A ci-dessous présente les CVs de $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ et $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ superposés. Les deux vagues mono-électroniques situées entre $0,3\text{ V}$ et $-0,3\text{ V}$ vs. ECS que l'on observe sur le CV du dérivé "saturé" ont disparu du CV du dérivé lacunaire. Lorsqu'on atteint des potentiels plus négatifs ($< -0,3\text{ V}$ vs. ECS), on observe une vague redox composite à quatre électrons qui est suivi d'une vague à deux électrons. L'addition de six électrons ne se fait pas en quatre étapes comme pour le dérivé "saturé", mais en trois étapes. Dans un milieu de pH 5 (figure II-2B), les deux premières vagues du composé $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ fusionnent complètement en une unique vague à 4 électrons. Comme c'est généralement le cas avec les POMs, la réduction devient plus difficile lorsque la charge électrique formelle de la molécule devient plus négative. Le même comportement est observé avec les composés contenant le phosphore (à la place de l'arsenic) et est conforme à tous les résultats antérieurs décrits dans la littérature.¹⁷

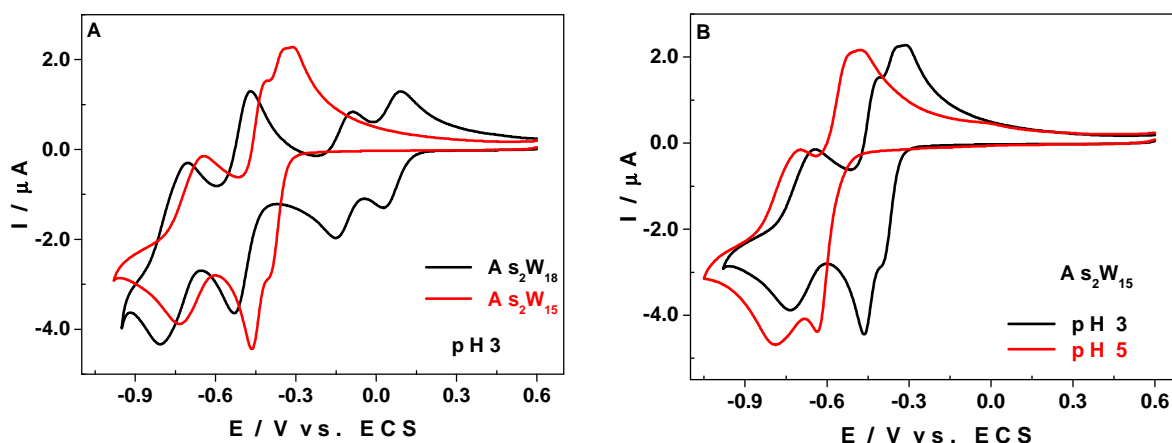


Figure II-2. (A) CVs de $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (noir) et $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (rouge) dans $0,5\text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. (B) CVs de $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ dans $0,5\text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans $1,0\text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). Concentration du POM : $0,2\text{ mM}$. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

III-2. Caractérisation électrochimique de $[(NaOH_2)_2Fe^{III}_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$

L'introduction de deux centres Fe^{III} entre deux entités $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ provoque des modifications sur le CV de ce dernier. La comparaison entre les CVs des deux composés à pH 3 est ici réalisée pour la première fois, à notre connaissance (voir Figure II-3). Mis à part l'apparition de deux nouvelles vagues dues à la réduction des centres Fe^{III} , on note des modifications importantes sur la position et la forme des vagues attribuées à la réduction des centres W^{VI} . Elles sont toutes déplacées vers les potentiels plus négatifs, ce qui pourrait s'expliquer par la charge négative plus importante que porte le composé réduit $[(NaOH_2)_2Fe^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$, comparé à la charge du composé lacunaire $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$. On note aussi que la séparation entre la première vague de réduction des centres tungstène et la suivante est plus nette et de plus celle-ci présente une forme composite plus affirmée. Ceci indique un changement important dans les propriétés acido-basiques lorsqu'on passe du fragment $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ seul au complexe $[(NaOH_2)_2Fe^{III}_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$.^{18,19}

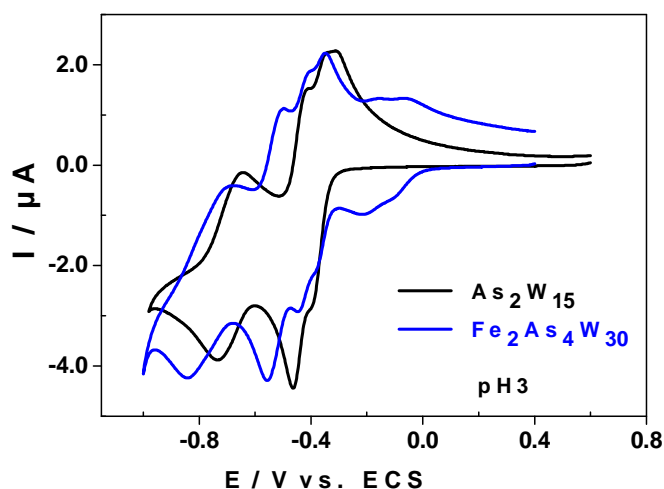


Figure II-3. CVs de $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (bleu). Electrolyte 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3. Les concentrations des POMs sont ajustées afin de faciliter les comparaisons. Concentration de $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$: 0,4 mM ; concentration de $[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

Le composé $[(NaOH_2)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ présente un comportement similaire avec des valeurs de potentiels redox légèrement plus négatives (environ 20 mV).

III-3. Etudes électrochimiques des composés $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$

Les résultats des expériences d'électrochimie présentés portent uniquement sur les dérivés du dodeca-octotungstodiarsonate $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. Les composés contenant le phosphore comme hétéro-atome central ont été volontairement exclus de cette partie. En effet, l'influence de la nature et de la position du centre métallique associé M, (avec $\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ou Zn^{II}), sur le comportement redox du centre Fe^{III} dans le cluster tétra-nucléaire $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}_2]$ ou $[(\text{FeOH}_2)_2\text{M}_2]$ est la même quel que soit l'hétéro-atome As ou P. La seule différence que l'on peut relever est un léger décalage des processus redox vers les potentiels plus négatifs lorsqu'on passe des composés contenant As à ceux contenant P (avec $\Delta E < 20$ mV). Ce comportement déjà décrit dans plusieurs travaux ne fera pas l'objet de la présente étude.^{5,11,20,21}

Deux milieux d'études ont été sélectionnés pour l'exploration du comportement électrochimique de ces composés : 1) le milieu 1 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ à pH 6, qui est très proche des valeurs de pK_a de nos molécules ($5,8 \leq \text{pK}_a \leq 6,5$). On peut considérer que dans ce milieu l'influence de la protonation sur le transfert d'électron est négligeable pour l'ensemble des composés étudiés ; 2) le milieu 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ à pH 3, dans lequel la protonation présente une plus grande influence sur les propriétés redox desdits composés. Nous nous sommes intéressés à la variation des potentiels de pic, $E_{\text{pc}}(\text{Fe}_1)$ et $E_{\text{pc}}(\text{Fe}_2)$, associés à la réduction des centres Fe^{III} en fonction de la nature et de la position du cation métallique présent dans le cluster tétra-nucléaire central.

D'une façon générale, deux cas de figure se présentent :

1) le composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ est la structure de départ caractérisée par un cluster métallique central $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2]$ dans lequel les deux centres Fe^{III} se retrouvent en position interne et sont liés chacun à six atomes d'oxygène de la charpente oxo-tungstique du complexe. Les deux ions Na^{I} situés en position externe sont alors substitués sélectivement par deux centres métalliques M (avec $\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ou Zn^{II}) et on obtient un nouveau cluster métallique $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2]$.

2) dans le deuxième cas de figure, la structure de départ est le composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ caractérisé par le cluster métallique central $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2]$ dans lequel les centres Fe^{III} vont prendre la place des deux ions Na^{I} et se retrouver cette fois-ci en position externe, liés à cinq atomes d'oxygène de la charpente oxo-tungstique du complexe, la sixième position de coordination étant occupée par une molécule d'eau. En définitive, les

deux situations sont ramenées à l'étude du comportement de deux centres Fe^{III} qui se retrouvent dans deux sphères de coordination différentes, sites internes ou sites externes, et dans un environnement électronique qui sera influencé par la configuration électronique du centre métallique qui leur est associé : ion sodium Na^I ou cation métallique M (avec $M = Cr^{III}$, Mn^{II} , Mn^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} ou Zn^{II}).

III-3.1 Etudes en milieu acétate de lithium pH 6

Les valeurs des potentiels de pic de réduction des centres Fe^{III} obtenus par voltamétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux dans 1 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 6 sont regroupées dans le tableau II-1 ci-dessous.

Tableau II-1. Valeurs de potentiel de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), pour la première et/ou la deuxième étape de réduction mono-électronique de Fe^{III} dans 1 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 6.

pH 6					
	$E_{pc}(Fe_1)$	$E_{pc}(Fe_2)$		$E_{pc}(Fe_1)$	$E_{pc}(Fe_2)$
$[(NaOH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,220	-0,330	-	-	-
$[(Zn^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,150	-0,270	$[(Fe^{III}OH_2)_2Zn^{II}_2]$	-0,180	-0,280
$[(Cu^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,130 ^a		$[(Fe^{III}OH_2)_2Cu^{II}_2]$	-0,130 ^a	
$[(Ni^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,200	-0,310	$[(Fe^{III}OH_2)_2Ni^{II}_2]$	0,000	-0,100
$[(Co^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,090	-0,220	$[(Fe^{III}OH_2)_2Co^{II}_2]$	-0,090	-0,260
$[(Mn^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,160	-0,280	$[(Fe^{III}OH_2)_2Mn^{II}_2]$	-0,160	-0,270
$[(Mn^{III}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-	-	$[(Fe^{III}OH_2)_2Mn^{III}_2]$	-0,150	-0,270
$[(Cr^{III}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-	-	$[(Fe^{III}OH_2)_2Cr^{III}_2]$	-0,290 ^a	

^a La réduction des deux centres Fe^{III} se fait en une étape.

Pour une meilleure clarté dans la présentation des résultats, tous les voltamogrammes cycliques (CVs) des différents POMs ne seront pas présentés dans cette partie. Nous présenterons uniquement quelques-uns pour illustrer des comportements particuliers de certains composés (d'autres CVs sont présentés en annexe à ce chapitre). A titre d'exemple, avec les clusters $[(Cu^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$ et $[(Fe^{III}OH_2)_2Cu^{II}_2]$, les deux étapes de réduction des centres Fe^{III} fusionnent en une seule vague qui apparaît comme un épaulement sur la vague de

réduction des centres Cu^{II} qui la suit (figure II-4). Une étude plus complète des composés de type « Sandwich » contenant ces clusters sera réalisée au chapitre III, puisque ces composés présentent des applications électro-catalytiques très intéressantes vis-à-vis de la réduction des NO_x et du O_2 . Un autre comportement particulier est observé avec le composé contenant le cluster $[(Fe^{III}OH_2)_2Cr^{III}_2]$ (figure II-5) dans lequel les deux étapes de réduction des centres Fe^{III} fusionnent en une seule vague bi-électronique. L'absence de valeurs expérimentales concernant les clusters $[(Mn^{III}OH_2)_2Fe^{III}_2]$ et $[(Cr^{III}OH_2)_2Fe^{III}_2]$ s'explique par le fait que nous n'avons pas pu isoler ces deux POMs.

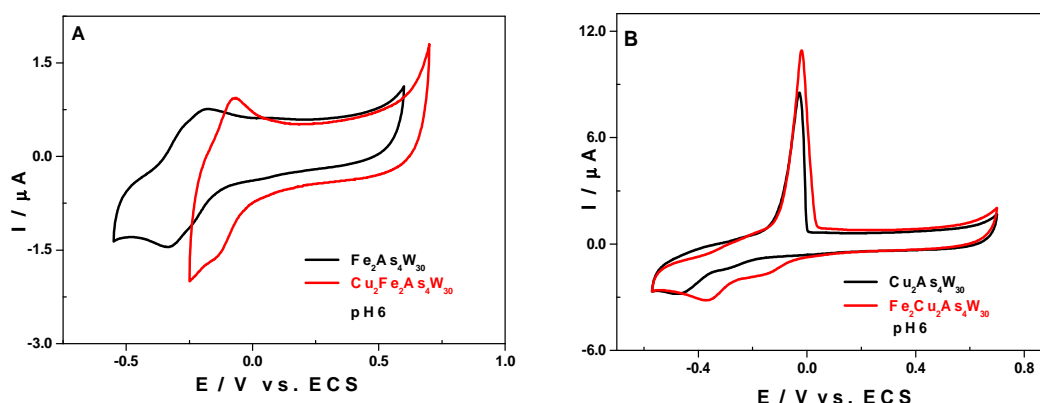


Figure II-4. (A) Comparaison des CVs de $[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(CuOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ (rouge) limitée aux processus redox des centres Fe^{III} ; (B) comparaison des CVs $[(NaOH_2)_2Cu_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ (noir) et $[(FeOH_2)_2Cu_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 1 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 6 limitée aux processus redox des centres Cu^{II} et Fe^{III} . Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

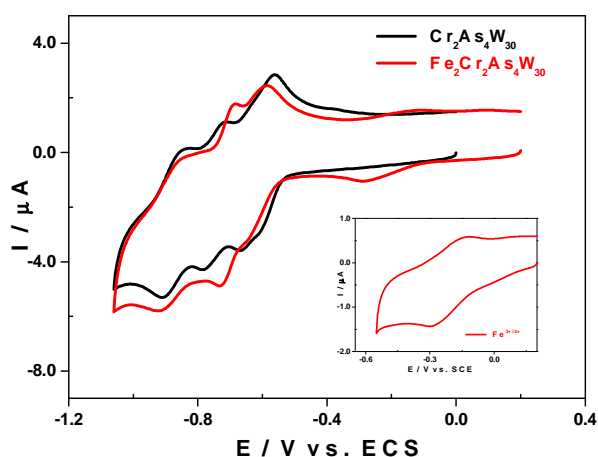


Figure II-5. Mise en évidence de la vague bi-électronique obtenue avec $[(FeOH_2)_2Cr_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$ (rouge) et comparaison avec le précurseur $[(NaOH_2)_2Cr_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (noir) dans 1 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 6. Concentrations du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

De l'analyse du tableau II-1, il ressort que lorsque les deux ions Na^I sont remplacés par deux cations métalliques "d", ce qui a pour effet de diminuer la charge globale négative du complexe (qui passe alors de -16 à -14), la réduction des centres Fe^{III} devient plus facile. A pH 6, lorsqu'on passe de $[(NaOH_2)_2Fe^{III}_2]$ à $[(Co^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$, par exemple, on a un gain de potentiel de 130 mV qui représente l'écart maximal observé avec cette famille de composés (figure II-6).

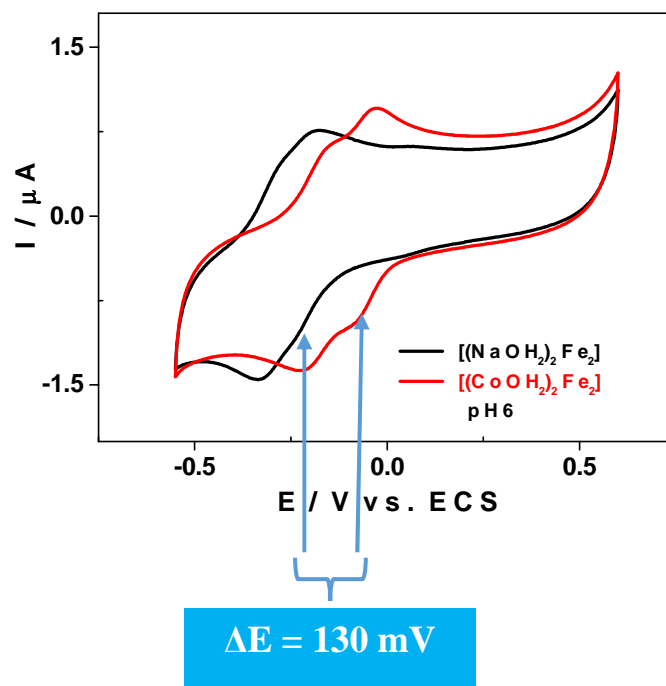


Figure II-6. Comparaison des CVs de $[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(CoOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 1,0 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 6. Le balayage de potentiel est restreint aux vagues de réduction des centres Fe^{III} . Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

La variation du potentiel de réduction n'est cependant que de 20 mV dans le cas de $[(Ni^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$, les deux complexes ($[(CoOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ et $[(NiOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$) sont pourtant iso-électriques. En effet, si l'on considère la série des composés substitués par les cations divalents "d", les potentiels de la première étape de réduction des centres Fe^{III} , $E_{pc}(Fe_1)$, varient dans l'ordre : $E_{pc}(Fe_1)_{Ni} < E_{pc}(Fe_1)_{Mn} < E_{pc}(Fe_1)_{Zn} < E_{pc}(Fe_1)_{Cu} < E_{pc}(Fe_1)_{Co}$. Puisque tous ces complexes portent la même charge électrique globale, il faut, pour expliquer cette variation, prendre en compte d'autres paramètres qui les différencient. Tous les cations divalents considérés ci-dessus présentent des configurations électroniques très différentes au niveau de leurs couches "d" de valence et en solution aqueuse des propriétés acido-basiques toutes aussi différentes. La proximité de centres métalliques M avec des orbitales "d" plus ou moins peuplées aura une influence plus

directe et plus spécifique sur la densité électronique des centres Fe^{III} , donc sur leur propension à accepter des électrons supplémentaires.

Toutefois, cette hypothèse, qui est par ailleurs corroborée par les résultats des calculs théoriques, ne coïncide pas toujours avec les observations expérimentales. Lorsqu'on considère les conditions expérimentales sous lesquelles sont collectées nos données, on ne peut pas raisonner exclusivement sur la répartition des électrons dans les orbitales de valence en faisant abstraction des interactions qui existent entre espèces en solution. En solution aqueuse, ces interactions sont dominées par les échanges de protons, donc modulées par le pH du milieu et les propriétés acido-basiques des composés.

III-3.2. Etudes en milieu sulfate de lithium pH 3

Les valeurs des potentiels de pic de réduction des centres Fe^{III} obtenus par voltamétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ à pH 3 sont regroupées dans le tableau II-2 ci-dessous :

Tableau II-2. Valeurs de potentiel de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), pour la première et/ou la deuxième étape de réduction mono-électronique de Fe^{III} dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3.

pH 3					
	$E_{pc}(Fe_1)$	$E_{pc}(Fe_2)$		$E_{pc}(Fe_1)$	$E_{pc}(Fe_2)$
$[(NaOH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,090	-0.200			
$[(Zn^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,080	-0.190	$[(Fe^{III}OH_2)_2Zn^{II}_2]$	-0,070	-0,190
$[(Cu^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,130 ^a		$[(Fe^{III}OH_2)_2Cu^{II}_2]$	-0,120 ^a	
$[(Ni^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,060	-0.190	$[(Fe^{III}OH_2)_2Ni^{II}_2]$	+0,006 ^a	
$[(Co^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,090 ^a		$[(Fe^{III}OH_2)_2Co^{II}_2]$	-0,090	-0,200
$[(Mn^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-0,080	-0.200	$[(Fe^{III}OH_2)_2Mn^{II}_2]$	-0,080	-0,200
$[(Mn^{III}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-	-	$[(Fe^{III}OH_2)_2Mn^{III}_2]$	-0,100	-0,200
$[(Cr^{III}OH_2)_2Fe^{III}_2]$	-	-	$[(Fe^{III}OH_2)_2Cr^{III}_2]$	-0,100 ^a	

^a La réduction des deux centres Fe^{III} se fait en une étape.

Le comportement de $[(Cu^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$ reste toujours particulier, le potentiel de pic relevé à -0,130 V correspondant à la réduction simultanée des centres Fe^{III} et Cu^{II} . La voltamétrie cyclique et la coulométrie à potentiel contrôlé (CPC) prouvent que 3 électrons sont échangés au niveau de cette vague sans dépôt de Cu^0 (Figure II-7).

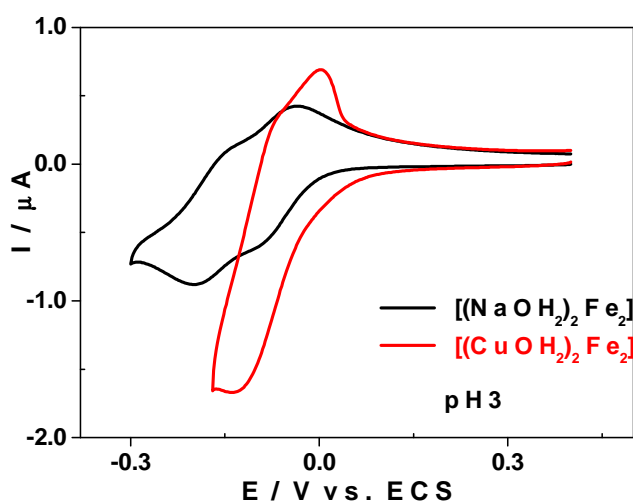


Figure II-7. Comparaison des CVs de $[(NaOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(CuOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3. Le balayage de potentiel est restreint aux vagues de réduction des centres Fe^{III} . Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

En tenant compte des valeurs de potentiel obtenues, on peut dire que le comportement observé dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3, milieu dans lequel l'effet de la protonation ne peut plus être négligé, est très différent quand on compare l'évolution de $E_{pc}(Fe_1)$ pour l'ensemble des complexes. D'une façon générale, lorsqu'on passe de pH 6 à pH 3, les potentiels de réduction $E_{pc}(Fe_1)$ se déplacent vers des valeurs plus positives, preuve qu'une concentration plus élevée en H^+ (pH 3) facilite le transfert d'électrons. En effet, la réduction des centres Fe^{III} présents dans ces molécules s'accompagnent de protonation. L'influence des propriétés acido-basiques des différents complexes devient prépondérante dans ce milieu, et le composé le plus basique acceptera plus facilement et plus rapidement l'électron supplémentaire. $[(Ni^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$ devient le centre le plus facile à réduire. $[(Co^{II}OH_2)_2Fe^{III}_2]$, qui semble se réduire plus difficilement, $E_{pc}(Fe_1) = -0,090\text{ V}$, capte les deux électrons en une seule étape.

En définitive, on observe l'influence de la protonation à pH 3, mais ceci ne permet pas de conduire une comparaison efficace des potentiels de réduction de Fe^{III} en fonction du centre métallique M qui lui est associé dans le cluster $[(MOH_2)_2Fe^{III}_2]$.

III-3.3. Influence de la position des centres métalliques M sur les valeurs des potentiels de réduction de Fe^{III}

Considérons à nouveau le milieu 1 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 6 dans lequel l'influence de la protonation est très limitée pour les raisons de pK_a évoquées en III-3 et comparons les potentiels de réduction des centres Fe^{III} localisés dans les sites internes, $[(MOH_2)_2Fe^{III}_2]$, avec ceux des centres Fe^{III} localisés dans les sites externes, $[(Fe^{III}OH_2)_2M_2]$. L'évolution des valeurs des potentiels de réduction $E_{pc}(Fe_1)$ est conforme aux prévisions des résultats des calculs théoriques seulement dans deux cas:

- lorsque les centres Cu^{II} sont associés aux centres Fe^{III} , quelle que soit la position de ces derniers (sites externes ou sites internes), le premier électron est échangé à la même valeur de potentiel (voir tableau II-2) et est capté par les centres Fe^{III} ;
- la présence des centres Ni^{II} , qui ne sont pas électroactifs dans le domaine de potentiel exploré, a une forte influence sur le comportement électrochimique des centres Fe^{III} qui leur sont associés. Les centres Fe^{III} en position externe sont bien plus faciles à réduire que ceux en position interne quel que soit le pH. L'influence de la position des centres Fe^{III} dans le cluster métallique étant plus prononcée à pH 6 ($\Delta E_{pH6} = E_{pc}(Fe_{1ext}) - E_{pc}(Fe_{1int}) = 200$ mV alors que $\Delta E_{pH3} = E_{pc}(Fe_{1ext}) - E_{pc}(Fe_{1int}) = 66$ mV), qui est un milieu dans lequel la protonation a un rôle très limité, et ne peut donc pas justifier le comportement observé. Les propriétés électroniques ne suffisent pas non plus à expliquer ce comportement. Cependant, comme nous le verrons par la suite, c'est la tendance attendue dans ces composés de type « Sandwich ».

Par contre, pour tous les autres centres M (Mn^{II} , Co^{II} et Zn^{II}), les résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec les calculs théoriques qui prévoient que les centres Fe^{III} en position externe soient plus faciles à réduire que ceux en position interne. Par exemple, lorsque les centres Zn^{II} sont associés aux centres Fe^{III} , à pH 6 on observe plutôt une inversion de la tendance normale, avec Fe^{III} en position interne qui devient plus facile à réduire que Fe^{III} en position externe ($\Delta E_{pH6} = E_{pc}(Fe_{1ext}) - E_{pc}(Fe_{1int}) = -30$ mV). Pour Mn^{II} et Co^{II} , les potentiels de réduction des centres Fe^{III} sont égaux pour les deux positions, ces derniers aussi bien à pH

6 qu'à pH 3. Enfin, si l'on observe le comportement redox des centres Fe^{III} associés au Zn^{II} à pH 3 où la protonation est forte, celle-ci semble jouer en faveur des centres Fe^{III} en position externe, plus facilement protonables et qui deviennent donc plus facile à réduire que les centres Fe^{III} en position interne.

IV- Etudes théorique (DFT) des composés $[(FeOH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ et $[(MOH_2)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$

Pendant de nombreuses années, les résultats obtenus lors d'études de chimie théorique ont été très souvent considérés avec scepticisme et largement critiqués.²² La principale raison à cela était l'incapacité de ces méthodes à fournir des informations en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, la réalisation de tels calculs dépassait les capacités technologiques de l'époque, notamment l'espace disponible et le temps de machine nécessaire à l'obtention de résultats précis. Cependant, les récentes avancées dans le domaine de l'informatique ont grandement contribué au développement des méthodes quantiques qui sont dorénavant pratiquement utilisées en routine. La rapidité des processeurs et leur multiplication dans les architectures « parallèles » ainsi que les progrès réalisés au niveau logiciel, en particulier avec les méthodes directes qui évitent de stocker d'énormes quantités de données, rendent possibles les études de chimie théorique de plus en plus pointues. Les résultats obtenus de nos jours parviennent à égaler, les données expérimentales en matière d'exactitude et de fiabilité.²³

Cette partie, qui est complémentaire aux études électrochimiques (section III), a donc pour but d'étudier le comportement redox des centres Fe^{III} dans les POMs $[(FeOH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ et $[(MOH_2)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ à l'aide d'outils théoriques basés sur des méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces calculs ont été réalisés en collaboration avec l'équipe du Prof. J. M. Poblet en Espagne.

IV-1. Principes généraux

Le concept fondamental de la méthode DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas²⁴ et Fermi.²⁵ L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en refrain depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham.²⁶ L'intérêt d'utiliser la densité

électronique provient du fait qu'elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales, ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spin (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec la fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système à spin dégénéré et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable. La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la mesure où toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatistique) sont exprimées en termes de la densité électronique. La DFT fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bandes d'énergie. Il a été démontré que la densité électronique d'un système permet d'aboutir à toutes ses propriétés dans un état fondamental. La densité est calculée à partir d'un déterminant de Slater, ce qui nécessite une base d'orbitales atomiques. Des approximations sont nécessaires pour le calcul de l'énergie. Dans une première approximation appelée LDA (Local Density Approximation), les électrons sont considérés localement comme un gaz homogène. Cette approximation ne peut pas s'appliquer à des systèmes fortement inhomogènes, tels que les atomes ou les petites molécules, ni à des systèmes dont les densités varient lentement. D'autres approximations plus récentes, telles que la GEA (Gradient Expansion Approximation) ²⁷ ou la GGA (Generalized Gradient Approximation), ²⁸ ne se limitent pas à un calcul de la densité en un point mais font également intervenir un gradient de densité électronique autour du point considéré.

Les fonctionnelles les plus couramment utilisées pour évaluer l'énergie d'échange et de corrélation sont B3P86, B3LYP ou BLYP. Dans ces groupes de lettres utilisés (souvent les initiales des auteurs), la première partie désigne la méthode de calcul et la deuxième celle de la corrélation. Ces méthodes DFT ont connu un succès foudroyant. En particulier, la méthode B3LYP (méthode utilisée dans ce travail) s'est avérée très efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques. Elle est considérée comme étant la plus adaptée à l'étude des POMs. ²⁹

IV-2. Type de base et paramètres utilisés

Les calculs DFT ont été effectués en utilisant le programme Gaussian 09. ³⁰ Les géométries de toutes les structures ont été complètement optimisées dans les conditions de non-protonation, et leurs énergies obtenues en tenant compte des contraintes du groupe de points de symétrie C_{2h} . Les énergies de réduction ont été calculées comme des différences d'énergie purement

électroniques $E^{red} - E^{ox}$ (E^{ox} : énergie de l'état oxydé et E^{red} : énergie de l'état réduit). La fonctionnelle hybride B3LYP³¹ a été utilisée et l'ensemble des bases de polarisation double zêta + : 6-31G (d, p), pour les atomes d'hydrogène et d'oxygène, et les pseudo-potentiels Hay & Wadt (avec la base associée LANL2DZ) pour les atomes métalliques.³² Les calculs intègrent le Modèle du Continuum Polarisable pour tenir compte des effets de solvation de l'eau ($\epsilon = 78,4$), qui est essentiel pour une description correcte des énergies de réduction.³³ Le formalisme sans restriction de spin a été appliqué aux molécules dont les orbitales sont partiellement occupées par des électrons. Les populations de spins atomiques (ASP en anglais) ont été calculées en utilisant les formules de Mulliken.

IV-3. Résultats des calculs DFT

Les calculs DFT ont été effectués sur tous les composés étudiés en électrochimie, à savoir les isomères $[(FeOH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ et $[(MOH_2)_2Fe_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ (avec $M = Cr^{III}$, Mn^{II} , Mn^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} ou Zn^{II}). Cette approche de calcul a fait ses preuves dans l'étude de la plupart des propriétés des POMs, et en particulier les processus redox.³⁴

IV-3.1 Stabilité relative des deux isomères

Les énergies moléculaires totales pour les molécules dans les états oxydés et réduits à un électron ont été calculées pour obtenir les stabilités relatives de chaque paire d'isomères. Les énergies de réduction (ERs) à un électron sont énumérées dans le tableau II-3 (voir page suivante).

La stabilité relative des deux isomères de position montrent, à la seule exception de $M = Cr^{III}$, et ne tenant pas compte de la protonation, que les structures DFT optimisées avec Fe^{III} en position interne sont plus stables. Pour Zn^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} et Mn^{II} , la différence d'énergie entre les deux isomères à l'état oxydé est $\Delta E^{ox} = 12 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en moyenne, diminuant de $\Delta E^{red} = 7-8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les espèces mono-réduites ($X = P$ ou As). La deuxième réduction rend les deux formes d'isomères voisines en énergie. Pour Mn^{III} , $\Delta E^{ox} = 24 \text{ kcal mol}^{-1}$, est notamment plus grande que pour $M = Co^{II}$ ou Zn^{II} . Nous pouvons donc considérer de manière générale que, $M_2Fe^{III}_2$ est l'espèce dominante et la plus stable des espèces oxydées d'un point de vue thermodynamique. Le fait que $\Delta E^{ox} > \Delta E^{red}$ est la preuve (d'un point de vue numérique) que la forme $[(Fe^{III}OH_2)_2M_2]$ est naturellement plus oxydante (énergies de réduction plus exothermiques) que $[(MOH_2)_2Fe^{III}_2]$, sans considération des effets de

protonation. Nous verrons par la suite que le comportement observé pour $M = Ni^{II}$ est celui attendu à partir de calculs, et non une exception dans la famille des systèmes étudiés.

Tableau II-3. Différences d'énergie calculées entre les isomères M_2Fe_2 et Fe_2M_2 . ERs : énergie de réduction à un électron ; ΔER : différence entre les énergies de réduction à un électron des composés dont l'hétéro-élément est $X = As$. Toutes les valeurs sont en eV.

	Charge initiale	ΔE^{ox}	ΔE^{red}	ER	ΔER^a
$[(FeOH_2)_2Zn_2]$	14-	-0,508	-0,191	-4,233	0,316
$[(ZnOH_2)_2Fe_2]$	14-			-3,917	
$[(FeOH_2)_2Cu_2]$	14-	-0,576	-0,604	-4,127	-0,027
$[(CuOH_2)_2Fe_2]$	14-			-4,155	
$[(FeOH_2)_2Ni_2]$	14-	-0,395	-0,243	-4,196	0,152
$[(NiOH_2)_2Fe_2]$	14-			-4,044	
$[(FeOH_2)_2Co_2]^c$	14-	-0,349	-0,260	-4,217 ^b	0,325
$[(CoOH_2)_2Fe_2]^c$	14-			-3,893 ^b	
$[(FeOH_2)_2Mn_2]$	14-	-0,603	-0,330	-4,251	0,273
$[(MnOH_2)_2Fe_2]$	14-			-3,977	
$[(FeOH_2)_2Mn^{III}_2]$	12-	-1,03	-0,475	-4,777	0,553
$[(Mn^{III}OH_2)_2Fe_2]$	12-			-4,225	
$[(FeOH_2)_2Cr^{III}_2]$	12-	+0,303	+0,637	-4,517	0,334
$[(Cr^{III}OH_2)_2Fe_2]$	12-			-4,183	

^a $\Delta ER = ER([(MOH_2)_2Fe_2]) - ER([(FeOH_2)_2M_2])$ en eV.

^b Valeurs calculées pour les dérivés dont l'hétéro-élément est $X = P$.

En accord avec les mesures électrochimiques, les données DFT reproduisent le déplacement cathodique de 5-20 meV observée lorsque l'hétéro-élément As est remplacé par P, une preuve de la fiabilité des calculs. De plus, parmi les structures étudiées, celles qui ont des charges négatives les plus élevées présentent des énergies de réduction (ER) moins négatives, comme indiqué dans le tableau II-3 ($X = As$). La gamme d'énergies de réduction pour les espèces chargées 14- varie de -3,89 à -4,25 eV. Pour celles chargées 12-, ces valeurs sont comprises entre -4,18 et -4,78 eV, c'est-à-dire 0,3 à 0,5 eV plus négatifs. Elles sont très exothermiques,

ce qui est typique des valeurs connues pour les POMs.³⁴ Il faut savoir que si la protonation avait été prise en compte dans les calculs, ces énergies de réduction (ERs) seraient encore plus négatives en raison de la diminution concomitante de la charge moléculaire négative initiale.

Les deux dernières colonnes du tableau II-3 listent les ERs pour chaque système, et leur différence (ΔRE) entre les paires d'isomères, respectivement. On peut constater que les ERs les plus exothermiques (favorables) correspondent toujours aux isomères $[(Fe^{III}OH_2)_2M_2]$, donc ils sont plus oxydants (plus faciles à réduire) que les isomères $[(MOH_2)_2Fe^{III}_2]$. Les différences d'énergie de réduction (ΔRE) pour chaque centre M ne sont pas faciles à rationaliser, bien que tous oscillent autour d'une valeur moyenne de 0.3 eV. Nous avons discuté dans la section expérimentale (électrochimique) que le cas de $M = Ni^{II}$ présentait un comportement quelque peu exceptionnel, même s'il est clair, à partir des données des calculs, que tous les systèmes à l'exception de $M = Cu^{II}$ se comportent de la même manière: sans protonation, les systèmes avec des atomes de Fe externes sont de bons oxydants.

IV-3.2 Localisation de l'électron dans le cluster métallique après réduction

Représentons dans un premier temps les configurations électroniques des centres métalliques étudiés en symétrie octaédrique dans un champ considéré comme faible (car les ligands sont du type oxo).

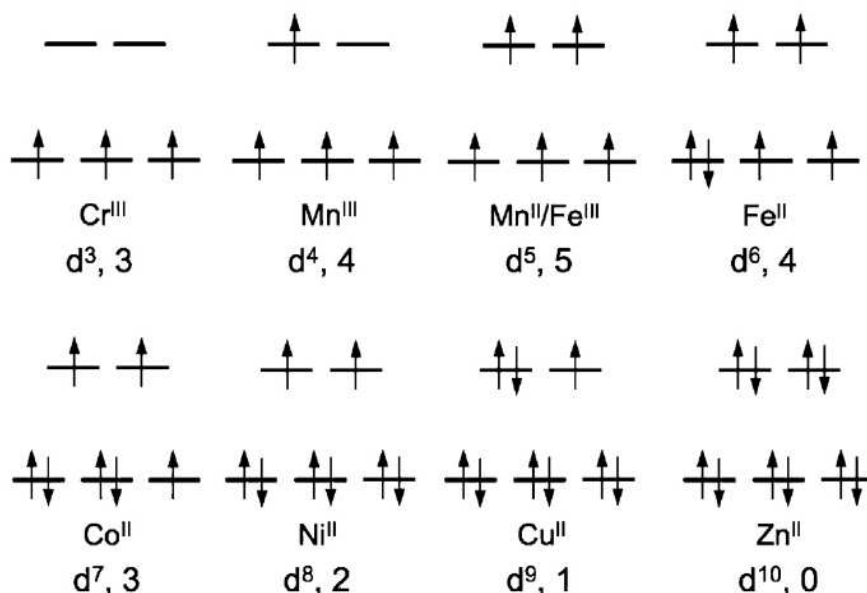


Figure II-8. Configurations électroniques dans un champ octaédrique faible des différents centres métalliques étudiés. Les nombres indiqués correspondent au spin total.

La capture de l'électron entrant va dépendre de la nature et la position des atomes métalliques dans la région équatoriale. Comment l'électron entrant est-il distribué dans le cluster équatorial ? Pour savoir où l'électron est localisé après réduction à partir des calculs, l'état d'oxydation des atomes du métal en question doit être évalué par l'analyse de leurs populations de spins atomiques (ASPs, tableau II-4) avant et après l'ajout d'un électron à la molécule.

Tableau II-4. Populations de spins atomiques (ASPs) pour les métaux^a en position équatoriale dans leurs formes oxydées et réduites.

Fe externe		Oxydé	Réduit	Fe interne		Oxydé	Réduit
[(FeOH ₂) ₂ Zn ₂]	Zn	0,001	-0,005	[(ZnOH ₂) ₂ Fe ₂]	Fe	4,122	3,986
	Fe	4,127	3,999		Zn	-0,005	-0,006
[(FeOH ₂) ₂ Cu ₂]	Cu	0,700	0,678	[(CuOH ₂) ₂ Fe ₂]	Fe	4,137	4,044
	Fe	4,129	4,009		Cu	0,652	0,570
[(FeOH ₂) ₂ Ni ₂]	Ni	1,704	1,699	[(NiOH ₂) ₂ Fe ₂]	Fe	4,126	3,996
	Fe	4,137	4,005		Ni	1,699	1,695
[(FeOH ₂) ₂ Co ₂]	Co	2,714	2,744	[(CoOH ₂) ₂ Fe ₂]	Fe	4,127	3,992
	Fe	4,122	3,994		Co	2,719	2,715
[(FeOH ₂) ₂ Mn ₂]	Mn	4,786	4,783	[(MnOH ₂) ₂ Fe ₂]	Fe	4,114	3,974
	Fe	4,110	3,985		Mn	4,807	4,805
[(FeOH ₂) ₂ Mn ^{III} ₂]	Mn	3,760	4,365	[(Mn ^{III} OH ₂) ₂ Fe ₂]	Fe	4,119	4,115
	Fe	4,106	4,107		Mn	3,901	4,378
[(FeOH ₂) ₂ Cr ^{III} ₂]	Cr	2,941	2,938	[(Cr ^{III} OH ₂) ₂ Fe ₂]	Fe	4,110	3,978
	Fe	4,138	4,007		Cr	2,982	2,969

^a L'état d'oxydation initial du Fe est +III. Sauf indication contraire, celui des autres éléments est +II.

Ces populations de spins atomiques ont une correspondance directe avec le nombre d'électrons (α - β) en excès de la couche de valence d des atomes de métal de la figure II-8.

Puisque nous travaillons avec des ions M^{n+} dans un champ de ligands de géométrie pseudo-octaédrique, leurs orbitales de valence "d" idéalement réparties en deux ensembles représentés peuvent accueillir 3 (Cr^{III}) à 10 (Zn^{II}) électrons. Rappelons que, par convention, lorsqu'un électron possède un spin de $+1/2$ il est noté alpha (α). Quand il possède un spin de $-1/2$, il est noté beta (β). Nous considérons que chaque atome de métal est dans sa configuration de spin la plus élevée en raison du faible champ de ligand exercé par les groupes oxo et le ligand aqua terminal. Par conséquent, seuls les composés à base de d^3 (Cr^{III}) et d^4 (Mn^{III}) sont autorisés à accepter un électron α . Cependant, si le Fe^{III} (un cation d^5) accepte un électron, il entrera avec un spin $-1/2$ (électron β) pour donner la configuration de d^6 , annulant ainsi une partie de la densité de spin d'électrons α initiale.

Pour les réductions à un électron calculées, on doit considérer que l'électron supplémentaire se divise formellement entre, au moins, deux centres métalliques pour des raisons de symétrie moléculaire. En plus de cela, la polarisation des électrons à des atomes d'oxygène voisins rend les variations des ASPs des états oxydés aux états réduits faibles, comme on peut l'observer à travers les valeurs des ASPs d'ions métalliques énumérés dans le tableau II-4 (à noter que les valeurs sont plus petites que les valeurs standards). Le cas $M = Mn^{III}$ est une exception, peu importe que le Fe^{III} soit en position interne ou externe. Cette observation est importante, car elle permet de comprendre que le processus qui a lieu est $Fe^{III} + e \rightarrow Fe^{II}$ dans tous les cas, sauf dans le cas où $M = Mn^{III}$.

La représentation des orbitales moléculaires à la figure II-9 prouve que l'orbitale moléculaire acceptant l'électron supplémentaire pendant le processus de réduction provient des atomes de Fe dans les deux isomères.

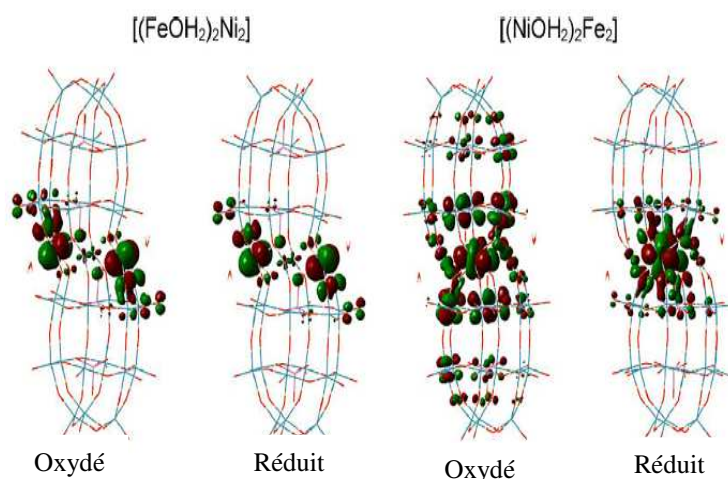


Figure II-9. Orbitales du Fer dans les clusters $[(FeOH_2)_2Ni_2]$ et $[(NiOH_2)_2Fe_2]$, avec les atomes de Fer en position externe et interne, respectivement, avant (oxydé) et après (réduit) la capture de l'électron supplémentaire.

Suivant la tendance «générale» obtenue par des calculs DFT pour les systèmes M^{II} - Fe^{III} , les centres Fe^{III} sont réduits indépendamment de la position qu'ils occupent dans le cluster équatorial. L'état d'oxydation le plus élevé de Fe^{III} par rapport aux centres M^{II} est déterminant à ce sujet: aucun ion M^{II} de la première période de métaux de transition ne peut atteindre l'état M^I si Fe^{III} n'est réduit en Fe^{II} .

Bien que les POMs de type « Sandwich » contenant les ions Mn^{III} (les deux isomères) n'aient pas pu être entièrement caractérisés par électrochimie, les calculs DFT montrent que les centres Mn^{III} sont d'abord réduits pour atteindre l'état Mn^{II} . Ceci est traduit dans le tableau II-4 par une augmentation de la densité net de spins par rapport au nombre maximal de spin des atomes Mn, indiquant que le processus $Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$ a lieu. Il est prévu que Mn^{III} se réduise avant Fe^{III} en raison du processus $d^4 \rightarrow d^5$ plus favorable que le processus $d^5 \rightarrow d^6$. La structure avec les atomes Mn^{III} en position interne est plus facilement réduite de 0,55 eV. Les ions Fe^{III} se réduisent qu'après la réduction complète des deux centres Mn^{III} . La figure II-10 illustre, par un schéma, les orbitales moléculaires impliquées dans ces processus de réduction à un électron de spin α ($Fe_2Mn^{III}_2$) ou de spin β (cas de Fe_2Ni_2 et d'autres clusters).

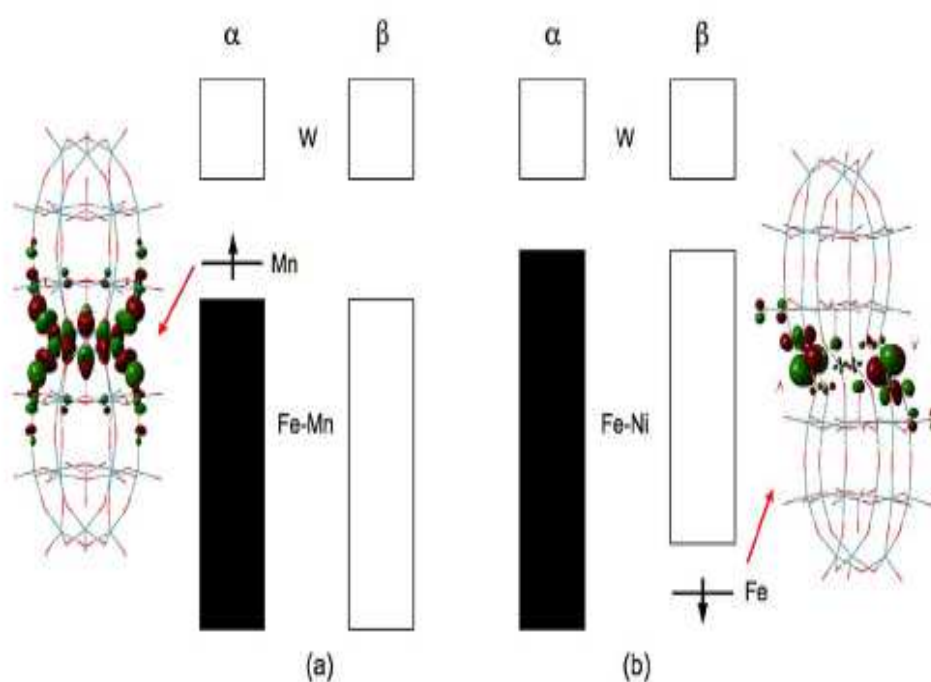


Figure II-10. Deux exemples de réduction à un électron (l'électron entrant est représenté par la flèche) ayant soit (a) électron avec un spin α : cas de $Fe_2Mn^{III}_2$ ou (b) électron avec un spin β : cas de Fe_2Ni_2 et des autres clusters. Les bandes noires et blanches représentent les orbitales moléculaires métalliques remplies et vides, respectivement.

IV-3.3 Cas particulier des clusters $[Cu(OH_2)_2Fe_2]$ et $[Fe(OH_2)_2Cu_2]$

Le cas de Cu^{II} est celui qui présente le comportement le plus exceptionnel au sein du groupe d'atomes divalents M, puisque les deux isomères sont réduits à des énergies très similaires (seulement 27 et 18 meV de différence d'énergie de réduction pour X = As et P, respectivement). Autre point intéressant, l'isomère $[Cu(OH_2)_2Fe_2]$ est largement plus stable que son homologue contenant le fer en position externe de -0,576 eV, en accord avec les résultats obtenus avec les autres métaux M de cette famille. La spécificité dans le cas de l'association Fe^{III} et Cu^{II} est qu'un électron entrant ne peut pas distinguer entre les deux isomères et les «voit» comme ayant le même pouvoir oxydant, ce qui fait que cette isomérisation ne saurait être détectée par des expériences d'électrochimie. Le tableau II-4 montre effectivement une nette diminution de la population de spin atomique pour les atomes de Fe et Cu lorsqu'on passe de la forme oxydée à la forme réduite de la molécule. L'électron entrant est partagé entre les quatre atomes métalliques du plan équatorial, indiquant une électronégativité similaire des centres Cu^{II} et Fe^{III} , ce qui pourrait expliquer le comportement redox expérimental et théorique de cette paire d'isomères.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier le comportement redox des POMs de type « Sandwich » de la famille Wells-Dawson $[Fe_2(OH_2)_2M_2X_4W_{30}O_{112}]^{n-}$ et $[M_2(OH_2)_2Fe_2X_4W_{30}O_{112}]^{n-}$ ($M = Cr^{III}, Mn^{II}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}$ et $X = P$ ou As). Cette étude, qui a combinée des méthodes expérimentales (voltamétrie cyclique, coulométrie à potentiel contrôlé et spectroscopie UV-Visible) et des calculs théoriques de DFT, nous a permis, dans un premier temps, de déterminer les potentiels redox associés à la réduction des centres Fe^{III} de ces molécules. Dans la majorité des cas, la réduction des deux centres Fe^{III} se fait en deux étapes mono-électroniques successives, l'électron échangé à chaque étape se retrouvant délocalisé sur les deux centres. Dans un deuxième temps, des méthodes de calcul DFT ont permis de calculer et de comparer les énergies moléculaires associées aux formes oxydées et aux formes réduites à un électron de tous les composés de cette famille. Il apparaît que les isomères les plus stables sont ceux pour lesquels les centres Fe^{III} sont localisés en position interne, $[(MOH_2)_2Fe_2]$. Leur réduction est par conséquent plus difficile que celle des isomères pour lesquels les centres Fe^{III} sont localisés en position externe, $[(FeOH_2)_2M_2]$. Les observations expérimentales ont ressorti quelques exceptions à cette règle, qui pour certaines restent inexpliquées. En définitive, nous avons pu, dans la majorité des cas, comprendre et expliquer le comportement redox et la répartition des électrons dans les orbitales moléculaires de valence de ces composés, ce qui ouvrent de large perspectives dans la prévision de leurs propriétés électro-catalytiques et magnétiques.

Références bibliographiques

- (1) Doungmene, F.; Aparicio, P. A.; Ntienoue, J.; Mezui, C. S. A.; de Oliveira, P.; López, X.; Mbomekallé, I. M. *Electrochimica Acta* **2014**, *125*, 674.
- (2) Finke, R. G.; Droege, M. W. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1006.
- (3) Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Campana, C. F.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4208.
- (4) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Neiwert, W. A.; Zhang, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3924.
- (5) Anderson, T. M.; Fang, X.; Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Hardcastle, K. I.; Farsidjani, A.; Hill, C. L. *J. Cluster Sci.* **2006**, *17*, 183.
- (6) Mbomekalle, I. M.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Secheresse, F.; Berthet, P.; Keita, B.; Nadjo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5194.
- (7) Lebrini, M.; Mbomekalle, I. M.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Berthet, P.; Ntienoue, J.; Secheresse, F.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6437.
- (8) Ruhlmann, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3811.
- (9) Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *603*, 260.
- (10) Anderson, T. M.; Zhang, X.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2477.
- (11) Mbomekalle, I. M.; Cao, R.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Ammam, M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Anderson, T. M. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1077.
- (12) Contant, R.; Thouvenot, R. *Canadian Journal of Chemistry* **1991**, *69*, 1498.
- (13) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belai, N.; Pope, M. T. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *342*, 219.
- (14) Mbomekalle, I.-M.; Lu, Y. W.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 893.
- (15) Contant, R. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 104.
- (16) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Neiwert, W. A.; Hill, C. L.; Ritorto, M. D.; Anderson, T. M. *Dalton Trans.* **2003**, 2646.
- (17) Keita, B. N., L. In *Encyclopedia of Electrochemistry*; Bard, A. J. a. S., M., Ed.; Wiley VCH: 2006; Vol. 7, p 607.
- (18) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1163.
- (19) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3462.
- (20) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 473.
- (21) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 830.
- (22) Frenking, G. *Nachr. Chem. Techn. Labor.* **1993**, *41*, 596.
- (23) Schleyer, R. P. v. *Theoretical structures of molecules*; Springer Berlin Heidelberg, 1993; Vol. 22. Repris de Franck Pate. Structure of mixed aggregates of chiral lithium amides : multinuclear $^1\text{H}/^6\text{Li}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ NMR study and DFT calculations. Other. Université de Rouen, 2006. French. <tel-00158084>

- (24) Murakata, M.; Nakajima, M.; Koga, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1657.
- (25) Galiano-Roth, A. S.; Kim, Y. J.; Gilchrist, J. H.; Harrison, A. T.; Fuller, D. J.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5053.
- (26) Wittig, G.; Pockels, U.; Droge, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1938**, *71B*, 1903.
- (27) Slamet, M.; Sahni, V. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **1992**, *26*, 333.
- (28) Langreth, D. C.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1982**, *26*, 2810.
- (29) NDIAYE, M. C. A., Université de Strasbourg, 2010.
- (30) Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (31) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.
- (32) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 270.
- (33) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chemical Physics* **1981**, *55*, 117.
- (34) Lopez, X.; Carbo, J. J.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 7537.

Liste des tableaux

- Tableau II-1.** Valeurs de potentiel de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), pour la première et/ou la deuxième étape de réduction mono-électronique de Fe^{III} dans 1 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 6. _ 56
- Tableau II-2.** Valeurs de potentiel de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), pour la première et/ou la deuxième étape de réduction mono-électronique de Fe^{III} dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3. _____ 59
- Tableau II-3.** Différences d'énergie calculées entre les isomères M_2Fe_2 et Fe_2M_2 . ERs : énergie de réduction à un électron ; ΔER : différence entre les énergies de réduction à un électron des composés dont l'hétéro-élément est X = As. Toutes les valeurs sont en eV. _____ 65
- Tableau II-4.** Populations de spins atomiques (ASPs) pour les métaux^a en position équatoriale dans leurs formes oxydées et réduites. _____ 67

Liste des figures

- Figure II-1.** Structure de type sandwich basée sur des POMs de type Wells-Dawson, contenant un cluster de quatre atomes métalliques compris entre deux fragments $[X_2W_{15}O_{56}]$. Les sphères vertes et bleues correspondent aux métaux en positions internes et externes, respectivement. Les sphères rouges et blanches correspondent, respectivement, aux atomes d'oxygène et d'hydrogène. _____ 41
- Figure II-2.** (A) CVs de $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (noir) et $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (rouge) dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3. (B) CVs de $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3 (noir) et dans 1, 0M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 5 (rouge). Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. _____ 53
- Figure II-3.** CVs de $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[(NaOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})]^{16-}$ (bleu). Electrolyte 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3. Les concentrations des POMs sont ajustées afin de faciliter les comparaisons. Concentration de $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$: 0,4 mM ; concentration de $[(NaOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})]^{16-}$: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s⁻¹. 54
- Figure II-4.** (A) Comparaison des CVs de $[(NaOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(CuOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ (rouge) limitée aux processus redox des centres Fe^{III} ; (B) comparaison des CVs $[(NaOH)_2Cu_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ (noir) et $[(FeOH)_2Cu_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 1 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 6 limitée aux processus redox des centres Cu^{II} et Fe^{III} . Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s⁻¹. _____ 57

Figure II-5. Mise en évidence de la vague bi-électronique obtenue avec $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Cr}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (rouge) et comparaison avec le précurseur $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Cr}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir) dans 1 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 6. Concentrations du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . _____ 57

Figure II-6. Comparaison des CVs de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(\text{CoOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 6. Le balayage de potentiel est restreint aux vagues de réduction des centres Fe^{III} . Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . 58

Figure II-7. Comparaison des CVs de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Le balayage de potentiel est restreint aux vagues de réduction des centres Fe^{III} . Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . _____ 60

Figure II-8. Configurations électroniques dans un champ octaédrique faible des différents centres métalliques étudiés. Les nombres indiqués correspondent au spin total. _____ 66

Figure II-9. Orbitales du Fer dans les clusters $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Ni}_2]$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Fe}_2]$, avec les atomes de Fer en position externe et interne, respectivement, avant (oxydé) et après (réduit) la capture de l'électron supplémentaire. _____ 68

Figure II-10. Deux exemples de réduction à un électron (l'électron entrant est représenté par la flèche) ayant soit (a) électron avec un spin α : cas de $\text{Fe}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2$ ou (b) électron avec un spin β : cas de Fe_2Ni_2 et des autres clusters. Les bandes noires et blanches représentent les orbitales moléculaires métalliques remplies et vides, respectivement. _____ 69

Annexe 1

Dans cette partie sont présentés divers tableaux et figures complémentaires aux résultats détaillés dans le chapitre 2 sur l'étude théorique et expérimentale des POMs de type « Sandwich » $[(\text{FeOH}_2)_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$.

Les données électrochimiques obtenues par voltamétrie cyclique et par coulométrie à potentiel contrôlé dans les deux milieux d'études (1 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 6 et 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3) sont regroupés dans les Tableaux qui suivent. Nous avons aussi sélectionnés quelques voltamogrammes représentatifs afin d'illustrer au mieux certains comportements nouveaux observés.

A1-1. Données obtenues dans 1 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 6

Tableau A1-1. Potentiels de pic de réduction, E_{pc} et potentiels de pic d'oxydation, E_{pa} , des processus redox réversibles des composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (avec $M = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ et Zn^{II}). Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 6. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} ; électrode de travail : carbone vitreux; électrode de référence : ECS.

$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,224	-0,334	-0,644	-0,756	-0,934
E_{pa}	-0,178	-0,290	-0,602	-0,728	-0,854
$\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_3$ 0	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,160	-0,286	-0,670	-0,793	-0,982
E_{pa}	-0,044	-0,150	-0,607	-0,736	-0,883
$\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,090	-0,222	-0,646	-0,790	-0,994
E_{pa}	-0,028	-0,164	-0,586	-0,740	-0,898

$\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,202	-0,308	-0,650	-0,760	-0,916 ^a -1,004
E_{pa}	-0,124	-0,244	-0,596	-0,726	-0,850 ^a -0,934
$\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Fe}^{3+/2+ \text{ b}}$	$\text{Cu}^{2+/0 \text{ c}}$	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,128	-0,392	-0,650	-0,754	-0,924
E_{pa}	-0,076	-0,022	-0,604	-0,728	-0,854
$\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,150	-0,270	-0,630	-0,794	-0,980
E_{pa}	-0,050	-0,160	-0,572	-0,746	-0,904

^a La troisième vague de W se dédouble avec un épaulement à -0,916 V et le pic principal à -1,004V.

^b Les 2 centres Fe^{III} se réduisent en une seule étape, plus ou moins séparée de la réduction des centres Cu^{II} .

^c Les 2 centres Cu^{II} se réduisent juste après les centres Fe^{III} , cette fois-ci en une seule étape.

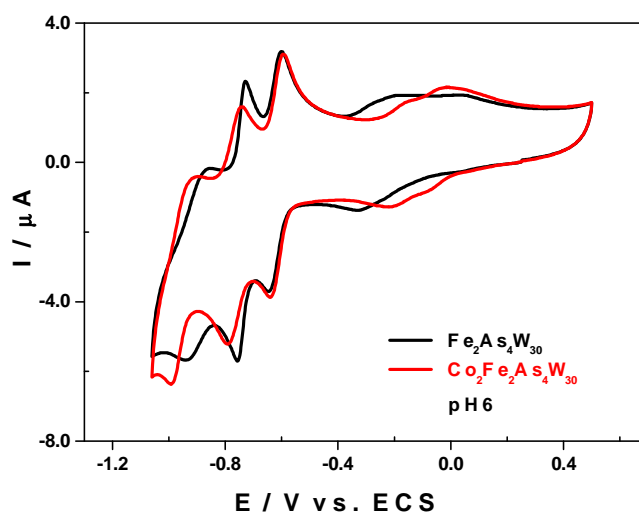


Figure A1-1. Comparaison des CVs obtenus avec $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(\text{CoOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) en milieu 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 6. Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

Tableau A1-2. Potentiels de pic de réduction, E_{pc} , et potentiels de pic d'oxydation, E_{pa} , des processus redox réversibles des composés $[(NaOH)_2M_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ et $[(Fe^{III}OH)_2M_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ (avec $M = Cr^{III}, Mn^{III}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$ et Zn^{II}). Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 1,0 M $CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 6$; vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

$\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,604 ^a -0,668	-0,782	-0,908
E_{pa}			-0,562 -0,622	-0,716	-0,830
$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$			Fe(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0.292 ^b	-0,642	-0,730
E_{pa}			-0.116	-0,586	-0,684
$\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,658	-0,764	-0,946
E_{pa}			-0,610	-0,734	-0,856
$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_3$ 0			Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)
E_{pc}			-0.146	-0.272	-0,650
E_{pa}			-0.076	-0.176	-0,604
$\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,656	-0,766	-0,944
E_{pa}			-0,616	-0,738	-0,856
$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$			Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)
E_{pc}			-0,160	-0,270	-0,661
E_{pa}			-0,026	-0,140	-0,610
$\text{Co}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,636	-0,748	-0,966
E_{pa}			-0,590	-0,720	-0,858

$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,078	-0,238	-0,644	-0,792	-0,992
E_{pa}	+0,046	-0,138	-0,592	-0,740	-0,898
$\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,638	-0,736	-0,938
E_{pa}			-0,582	-0,698	-0,844
$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,004	-0,100	-0,632	-0,776	-0,988
E_{pa}	+0,044	-0,060	-0,584	-0,718	-0,888
$\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Cu}^{2+ / +}$	$\text{Cu}^{+ / 0}$	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,290	-0,480	-0,650	-0,714	-0,868
E_{pa}	-0,210	-0,028	-0,620	-0,674	-0,782
$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cu}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Fe}^{3+ / 2+ \text{ c}}$	$\text{Cu}^{2+ / 0 \text{ d}}$	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,134	-0,374	-0,652	-0,754	-0,932
E_{pa}	-0,080	-0,022	-0,600	-0,724	-0,836
$\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,624	-0,747	-0,951
E_{pa}			-0,576	-0,708	-0,846
$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,180	-0,282	-0,640	-0,790	-0,986
E_{pa}	-0,108	-0,178	-0,570	-0,734	-0,884

^a La première vague de W se dédouble avec un épaulement à -0,604 V et le pic principal à -0,668 V.

^b Dans les deux cas, la réduction des deux centres Fe^{III} se fait en une seule étape.

^c Les 2 centres Fe^{III} se réduisent en une seule étape, plus ou moins séparée de la réduction des centres Cu^{II} .

^d Les 2 centres Cu^{II} se réduisent juste après les centres Fe^{III} , cette fois-ci en une seule étape.

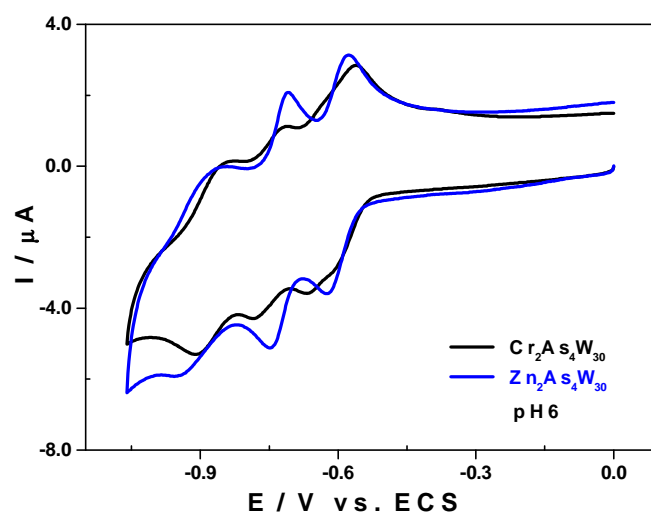


Figure A1-2. Comparaison des CVs obtenus avec $[(\text{NaOH})_2\text{Cr}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(\text{NaOH})_2\text{Zn}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (rouge) en milieu 1 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 6. Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

A1-2. Données obtenues dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3

Tableau A1-3. Potentiels de pic de réduction, E_{pc} , et potentiels de pic d'oxydation, E_{pa} , des processus redox réversibles des composés $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{MOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (avec $M = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ et Zn^{II}). Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,088	-0,198	-0,366 ^a -0,432 ^b	-0,540	-0,822
E_{pa}	-0,038	-0,152	-0,336 -0,396	-0,490	-0,684
$\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_3$ 0	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,082	-0,196	-0,364 ^a -0,430 ^b	-0,542	-0,814
E_{pa}	-0,026	-0,140	-0,342 -0,402	-0,492	-0,668

$\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Fe}(2\text{e})$		$\text{W}(2\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$
E_{pc}	-0,090		-0,406	-0,616	-0,824
E_{pa}	0		-0,364	-0,496	-0,698
$\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Fe}(1\text{e})$	$\text{Fe}(1\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$
E_{pc}	-0,060	-0,190	-0,366 ^a -0,432 ^b	-0,556	-0,832
E_{pa}	-0,024	-0,122	-0,344 -0,400	-0,496	-0,696
$\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Fe-Cu}(3\text{e})$	$\text{Cu}(3\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$	^c
E_{pc}	-0,136	-0,212	-0,372 ^a -0,436 ^b	-0,546	-
E_{pa}	-0,140	+0,018	-0,344 -0,402	-0,488	-
$\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Fe}(1\text{e})$	$\text{Fe}(1\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$	$\text{W}(2\text{e})$
E_{pc}	-0,078	-0,190	-0,358 ^a -0,414 ^b	-0,558	-0,812
E_{pa}	-0,030	-0,140	-0,334 -0,394	-0,494	-0,674

^a Epaulement^b Vague principale^c La troisième étape de réduction des W est masquée par la réduction électrocatalytique de H^+ .

Tableau A1-4. Potentiels de pic de réduction, E_{pc} , et potentiels de pic d'oxydation, E_{pa} , des processus redox réversibles des composés $[(\text{NaOH})_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH})_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ (avec $\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ et Zn^{II}). Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

$\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$		W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}		-0,306 ^a	-0,506 ^a	
		-0,366 ^b	-0,574 ^b	-0,764
E_{pa}		-0,280	-0,468	
		-0,338	-0,560	-0,670
$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(2e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,104	-0,332 ^a	-0,538	-0,794
		-0,412 ^b		
E_{pa}	+0,008	-0,290	-0,468	-0,678

-0,396					
<hr/>					
Mn^{III}₂As₄W₃₀			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,382 ^a -0,438 ^b	-0,548	-0,774
E_{pa}			-0,368 -0,426	-0,520	-0,654
<hr/>					
Fe^{III}₂Mn^{III}₂As₄W₃₀	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0.100	-0.196	-0,372 ^a -0,438 ^b	-0,556	-0,822
E_{pa}	-0.038	-0.136	-0,352 -0,404	-0,496	-0,688
<hr/>					
Mn^{II}₂As₄W₃₀			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,370 ^a -0,444 ^b	-0,542	-0,776
E_{pa}			- -0,352	-0,500	-0,648
<hr/>					
Fe^{III}₂Mn^{II}₂As₄W₃₀	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0.080	-0.196	-0,364 ^a -0,430 ^b	-0,542	-0,814
E_{pa}	-0.030	-0.150	-0,342 -0,402	-0,492	-0,668
<hr/>					
Co^{II}₂As₄W₃₀			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,368 ^a -0,432 ^b	-0,554	-0,834
E_{pa}			-0,336 -0,398	-0,488	-0,712
<hr/>					
Fe^{III}₂Co^{II}₂As₄W₃₀	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,088	-0,198	-0,370 ^a -0,440 ^b	-0,556	-0,834
E_{pa}	-0,042	-0,146	-0,346 -0,404	-0,500	-0,704
<hr/>					
Ni^{II}₂As₄W₃₀			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,350 ^a -0,416 ^b	-0,548	-0,832
E_{pa}			-0,320 -0,380	-0,480	-0,694
<hr/>					
Fe^{III}₂Ni^{II}₂As₄W₃₀	Fe(2e)		W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	+0,006		-0,356 ^a -0,394 ^b	-0,606	-0,828
E_{pa}	+0,16		-0,340 -0,374	-0,474	-0,712

$\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Cu(2e)	Cu(2e)	W(2e)	W(2e)	^c
E_{pc}	-0,228	-0,306	-0,412 ^a -0,472 ^b	-0,700	-
E_{pa}	-	-0,026	-0,356 -0,436	-0,656	-
$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cu}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe-Cu(3e)	Cu(3e)	W(2e)	W(2e)	^c
E_{pc}	-0,118	-0,194	-0,382 ^a -0,440 ^b	-0,546	-
E_{pa}	-0,026	+0,018	-0,348 -0,408	-0,492	-
$\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$			W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}			-0,366 ^a -0,418 ^b	-0,548	-0,810
E_{pa}			-0,334 -0,384	-0,488	-0,674
$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	Fe(1e)	Fe(1e)	W(2e)	W(2e)	W(2e)
E_{pc}	-0,070	-0,188	-0,344 ^a -0,412 ^b	-0,552	-0,808
E_{pa}	-0,036	-0,144	-0,332 -0,380	-0,488	-0,670

^a Epaulement^b Vague principale^c La troisième étape de réduction des W est masquée par la réduction électrocatalytique de H^+ .

A1-3-Comportement électrochimique des centres Mn^{II} et Mn^{III} dans les composés

Tableau A1-5. Potentiels de pic de réduction, E_{pc} , et potentiels de pic d'oxydation, E_{pa} , des processus redox associés aux centres Mn dans les composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$, $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2)_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ (avec $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}$ ou Mn^{II} , et $n = 12, 14, 16$ ou 18) Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3,0$ et $1 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 6$. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

	pH 3		pH 6	
$\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Mn}^{2+/3+}$	$\text{Mn}^{3+/4+}$	$\text{Mn}^{2+/3+}$	$\text{Mn}^{3+/4+}$
E_{pc}	+0,514	+0,822	-0,400	+0,454
E_{pa}	+0,732	+1,124	-	+0,514

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{As}_4\text{W}_3$	$\text{Mn}^{2+/3+}$	$\text{Mn}^{3+/4+}$	$\text{Mn}^{2+/3+}$	$\text{Mn}^{3+/4+}$
0				
E_{pc}	+0,112	+0,794	+0,032	+0,380
E_{pa}	+0,538	+1,066	+0,090	+0,642
$\text{Mn}^{\text{II}}\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Mn}^{2+/4+}$		$\text{Mn}^{2+/4+}$	
E_{pc}	+0,846		+0,459	
E_{pa}	+0,878		+0,492	
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Mn}^{2+/4+}$		$\text{Mn}^{2+/4+}$	
E_{pc}	+0,805		+0,390	
E_{pa}	+1,093		+0,610	
$\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{As}_4\text{W}_{30}$	$\text{Mn}^{2+/4+}$		$\text{Mn}^{2+/4+}$	
E_{pc}	+0,792		+0,392	
E_{pa}	+1,042		+0,620	

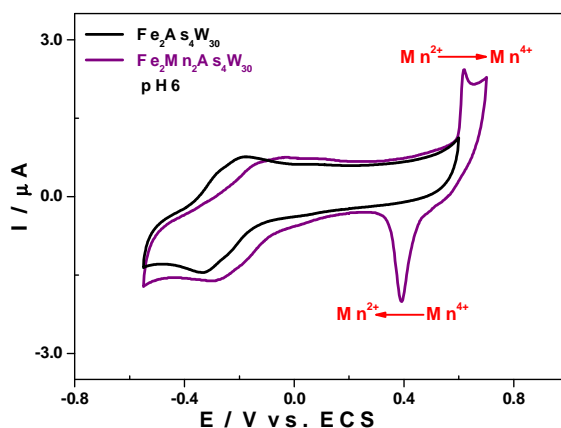


Figure A1-3. Comparaison des CVs obtenus avec $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (violet) en milieu 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 6. Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

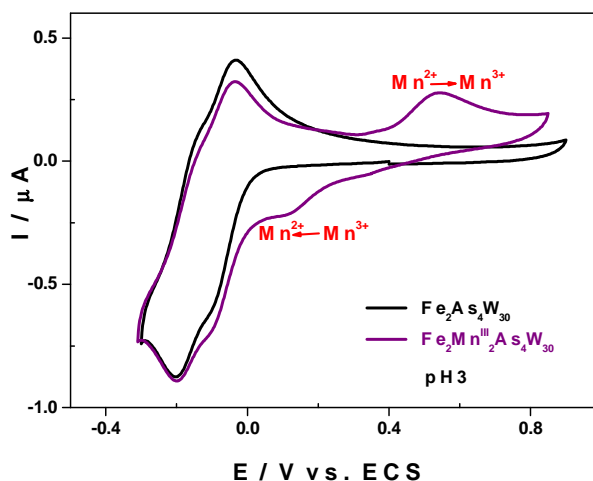


Figure A1-4. Comparaison des CVs obtenus avec $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (violet) en milieu 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

A1-4. Voltamogrammes cycliques des composés contenant l'ion Cr^{III} : $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$.

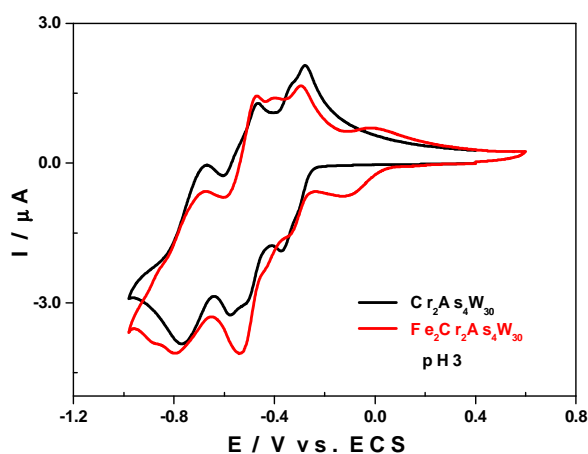


Figure A1-5. Comparaison des CVs obtenus avec $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Cr}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Cr}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (violet) en milieu 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

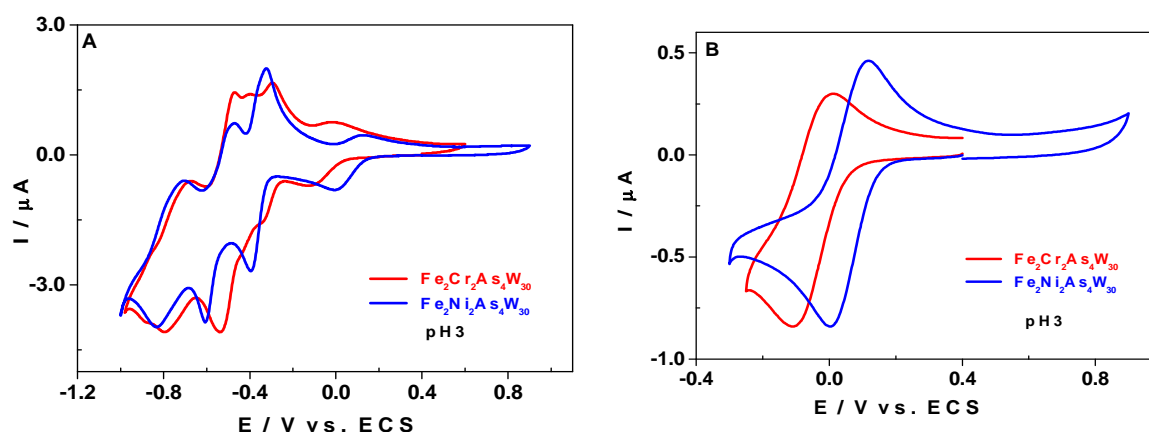


Figure A1-6. Comparaison des CVs obtenus avec $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Cr}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (rouge) et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (bleu) en milieu 0,5M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. (A) le domaine de potentiel est étendu aux trois vagues du W. (B) le domaine de potentiel est limité à la vague du Fe. Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

*Chapitre III : Applications électro-catalytiques des
Polyoxométallates de type « Sandwich » mixtes Fe-Cu
pour la réduction des nitrites et de l'oxygène moléculaire*



Résumé

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation électrochimique complète et aux applications électro-catalytiques des composés $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Cu}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ et $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ ($\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ ou As^{V}). Pour cela, dans un premier temps, la voltamétrie cyclique couplée à la microbalance à cristal de quartz et la coulométrie à potentiel contrôlé ont permis d'attribuer sans ambiguïté les processus redox associés à chacun des centres métalliques en présence. Par la suite, nous avons mis en évidence les propriétés électro-catalytiques de ces nouveaux POMs, contenant des centres Fe^{III} et Cu^{II} , vis-à-vis de la réduction des ions nitrite. Ces POMs contenant les deux métaux ont montré des efficacités catalytiques au moins six fois supérieures à celles de leurs homologues contenant uniquement les centres Fe^{III} . L'utilisation de la microbalance à cristal de quartz couplée à la voltamétrie cyclique a permis de démontrer que la réduction des centres nitrites se faisait sans dépôt de cuivre à la surface de l'électrode. L'efficacité observée a été attribuée à l'effet synergique entre les centres Fe^{III} et Cu^{II} dans le POM de type « Sandwich ». Cet effet synergique a été également mis en exergue dans l'étude d'une réaction de grande importance dans le domaine de l'énergie qu'est la réduction de l'oxygène moléculaire.

Sommaire chapitre III

I- Contexte	90
II- Conduite des manipulations d'électrochimie	93
III- Etudes électrochimiques et électro-catalytiques en milieu sulfate	94
III-1. Caractérisations électrochimiques à pH = 3	94
III-2. Caractérisations électrochimiques à pH = 2	96
III-3. Etudes par la microbalance à cristal de quartz (MCQ) couplée in-situ à l'électrochimie	98
III-4. Réduction électro-catalytique des ions NO_2^- : effet bénéfique des centres Cu^{II}	99
IV- Etudes électrochimiques et électro-catalytiques en milieu phosphate : influence du pH	102
IV-1. Etude du comportement redox en milieu phosphate en fonction du pH	103
IV-2. Influence du pH sur les propriétés électro-catalytiques	106
IV-2.1 Réduction électro-catalytique du O_2	106
IV-2.2 Réduction électro-catalytique des ions NO_2^-	110
Conclusion	115
Références bibliographiques	116
Liste des tableaux	118
Liste des figures	118
Annexe 2	121

I- Contexte

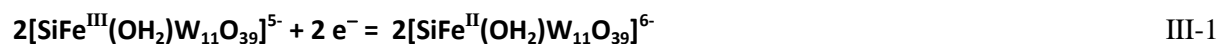
Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence de la nature du centre métallique "d" associé au Fe^{III} dans le comportement électrochimique des composés de formules générales $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2)_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ (avec $\text{X} = \text{As}^{\text{V}}$ et P^{V} et $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ et Zn^{II}). Il ressort de cette étude, si nous prenons le cas des ions Cu^{II} associés aux ions Fe^{III} , quelles que soient leurs positions relatives (sites internes ou sites externes), les centres Fe^{III} sont toujours réduits au même potentiel et avant les centres Cu^{II} . Ces étapes successives de réduction (2 centres Fe et 2 centres Cu) précèdent celle des centres W^{VI} . Les calculs de DFT ont montré que l'électron capté était partagé entre les quatre atomes métalliques du plan équatorial, ce qui se traduit par une diminution des spins atomiques de Fe et Cu lorsqu'on passe de la forme oxydée à la forme réduite de la molécule. Cette délocalisation de l'électron, couplée au fait que les POMs substitués par les centres Fe^{III} ou Cu^{II} sont connus pour être de bons catalyseurs pour la réduction des nitrites et de l'oxygène moléculaire,¹⁻¹¹ nous laissent présager qu'il pourrait avoir un effet synergique entre ces deux centres qui serait bénéfique dans le processus catalytique. Le présent travail décrit les caractérisations physico-chimiques des quatre composés nouveaux $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2)_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ et $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (avec $\text{X} = \text{As}^{\text{V}}$ et P^{V}). La voltamétrie cyclique, la coulométrie à potentiel contrôlé et la microbalance à cristal de quartz ont été utilisées pour identifier, distinguer et attribuer sans ambiguïté les différentes étapes redox aux différents centres électro-actifs de ces composés. L'effet bénéfique de l'association cuivre-fer sur les propriétés électro-catalytiques des POMs vis-à-vis des substrats tels que les ions NO_2^- ou le O_2 a pu être évalué pour la première fois.

La réduction des ions NO_2^- a en effet mobilisé considérablement l'attention des chercheurs au cours des dernières décennies. Cet engouement est principalement dû à la possibilité d'utiliser cette matière première abondante et bon marché pour la production de produits chimiques utiles comme :¹²⁻¹⁵

- Le protoxyde d'azote (N_2O), un composé utilisé comme un agent anesthésiant en médecine;
- l'ammoniac (NH_3), qui est une source d'azote dans les engrais;
- l'hydroxylamine (NH_2OH), jouant un rôle essentiel dans la fabrication de caprolactame, monomère polymérisé en chaîne pour donner le Nylon 6.

De plus, l'intérêt croissant pour la réduction des ions NO_2^- est également lié à des problèmes environnementaux. A titre d'exemple, les ions NO_2^- et NO_3^- posent un problème lors du traitement à haute température des déchets nucléaires. En effet, leur présence dans ces déchets conduit à l'émission de gaz toxiques (NO_x),^{16,17} leur destruction apparaissant donc comme nécessaire avant de procéder à toute forme de traitement.

La réduction électro-catalytique des ions NO_2^- par les POMs a été démontrée pour la première fois en 1989 de façon indépendante par Anson et al.⁷ et Keita et al.¹⁸ Le groupe d'Anson a ainsi montré que les deux paramètres importants qui favorisent la réduction des nitrites par les POMs sont: la présence d'un centre métallique Fe^{III} dans la structure de la molécule du POM et l'accumulation d'un grand nombre d'électrons dès les premières étapes de réduction. En utilisant le POM $[\text{SiFe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, ils ont proposé la formation d'un intermédiaire $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO})$ comme première étape de la réduction des nitrites (voir équations ci-dessous).⁷



L'électro-réduction proprement dite de l'ion NO_2^- se fait à la suite de cette première étape de formation du dérivé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO})$, au niveau des vagues de réduction des centres W^{VI} qui ont lieu après celle du centre Fe^{III} , donc à des potentiels plus négatifs.

Les travaux de Keita et al. ont démontré que la présence de molybdène dans la structure du POM favorisait la réduction des ions nitrites.¹⁸ Ces mêmes auteurs ont montré plus tard que les POMs substitués par le Cu^{II} ou le Fe^{III} présentaient de bonnes activités catalytiques vis-à-vis de la réduction du NO_2^- et du O_2 .¹⁹ A titre d'exemple, dans le but d'obtenir un gain d'énergie, c'est-à-dire en effectuant la catalyse si possible avant les potentiels de réduction des centres W^{VI} , ces auteurs se sont intéressés à plusieurs dérivés Wells-Dawson substitués, notamment les composés $\alpha_1\text{-}[\text{P}_2(\text{FeOH}_2)\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$ et $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2(\text{FeOH}_2)\text{Mo}_2\text{W}_{15}\text{O}_{61}]^{7-}$ pour lesquels les vagues de réduction de Fe^{III} et W^{VI} ou de Fe^{III} et de Mo^{VI} fusionnent lorsqu'on est dans des milieux ayant des pH suffisamment acides. Cette stratégie s'est révélée favorable, tout le processus catalytique se déroulant au niveau de la vague de réduction du Fe^{III} , qui maintenant a fusionnée avec la vague du tungstène ou du molybdène.¹⁹ Dans le même ordre d'idée, en 2006, ils ont mis en évidence un effet coopératif entre le cuivre et le molybdène dans le composé $\alpha_2\text{-}[\text{Cu}(\text{OH}_2)\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}]^{8-}$ lors de la réduction des nitrites, des nitrates et du dioxygène.¹⁹

Une autre application importante pour les POMs contenant des centres Fe^{III} ou Cu^{II} est la réduction du O_2 . De nombreux exemples ont montré que cette réaction conduisait, en milieu acide, à la formation de H_2O .^{4,8-11,20} Par exemple, des études effectuées par Anson et al.²¹ sur la réduction électro-catalytique du O_2 et du H_2O_2 par un POM monosubstitué par le Fe^{III} montrent qu'un mécanisme du type sphère interne est mis en jeu. Comme dans le cas de la réduction des ions NO_2^- , au cours de la réaction il se forme un complexe entre l'espèce à catalyser et la forme réduite du POM, l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène étant complexés au centre Fe^{II} ($\text{Fe}-\text{O}_2$ ou $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}_2$). La synthèse de nouveaux complexes contenant plusieurs centres Fe^{III} , associés à d'autres centres catalytiques comme le Cu^{II} , sera donc susceptible d'améliorer le processus catalytique.

En se basant sur les travaux pionniers réalisés par Anson et al.⁷ et Keita et al.,¹⁸ nous sommes intéressés dans cette partie aux POMs de type « Sandwich » qui peuvent contenir jusqu'à quatre centres Fe^{III} , ou deux centres Fe^{III} associés à deux centres Cu^{II} . Nous faisons l'hypothèse que la présence de ces centres métalliques va permettre à la molécule de POM d'accumuler un nombre d'électrons suffisant pour que l'électro-réduction des ions NO_2^- ou du O_2 soit effective pour des faibles surtensions, dès les vagues de réduction des centres Fe^{III} . L'étude des composés de type « Sandwich » contenant uniquement les centres Cu^{II} (deux ou quatre centres Cu^{II}) a déjà été décrite et ne fait pas l'objet de ce travail.²² Nous nous focalisons principalement sur l'influence de la substitution des ions Na^{I} dans les POMs $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Cu}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ par les Cu^{II} et Fe^{III} , respectivement, sur les propriétés électro-catalytiques des POMs ainsi obtenus. En d'autres termes, les POMs contenant le cluster tétra-nucléaire $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2)_2\text{Cu}^{\text{II}}_2]$ ou $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2]$ présentent-ils de meilleures propriétés électro-catalytiques que ceux contenant les clusters $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2]$ ou $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2]$?

La synthèse des POMs $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$, $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Cu}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ a été décrite au chapitre II. Le POM contenant le cluster $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2]$ ($[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$) a été préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.⁹

Après la synthèse des différents composés, nous avons procédé aux caractérisations électrochimiques.

II- Conduite des manipulations d'électrochimie

Contrairement aux études électrochimiques du chapitre 2, qui se limitaient surtout aux propriétés redox des centres Fe^{III} et des centres M qui leur étaient associés dans deux milieux différents ($0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 et $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 6), dans ce chapitre nous allons procéder à une étude plus complète des complexes cités plus haut en étendant cette étude à d'autres milieux et en décrivant aussi le comportement redox des vagues du tungstène.

Après avoir étudié les stabilités des composés synthétisés en fonction du pH et du temps, notre choix s'est porté sur les milieux suivants : $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ pH 2 et 3; et $0,4 \text{ M LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ pH 2 ; 3 ; 4 et 5. Les études sont menées avec une concentration de POMs de $2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Pour les expériences de voltamétrie cyclique et de coulométrie à potentiel contrôlé, on utilise un montage électrochimique identique à celui qui a été décrit au chapitre II. Pour ce qui concerne l'étude plus approfondie des phénomènes interfaciaux, la microbalance à cristal de quartz (MCQ) couplée in-situ à l'électrochimie a été utilisée. Dans ce cas, l'électrode est toujours du carbone vitreux mais déposée sur un cristal de quartz qui est positionné sur la partie inférieure de la cellule électrochimique. Sa surface est de $0,3 \text{ cm}^2$. Un arrangement identique à celui des expériences électrochimiques du chapitre II est utilisé pour les électrodes auxiliaires et de référence. Nous avons utilisé une microbalance de 9 MHz qui est commercialisé par EG&G et SEIKO. Les informations complémentaires sur la microbalance se trouvent en annexe de ce manuscrit. Pour éviter toute interférence de l'oxygène avec les phénomènes étudiés, les solutions sont dégazées à l'argon pendant au moins 30 minutes et une pression positive de ce gaz est maintenue pendant toute la durée des mesures. Avant d'ajouter le POM dans le milieu, on porte l'électrode à des potentiels suffisamment négatifs pour vérifier l'absence de vague de réduction due à l'oxygène. Dans ces conditions, on vérifie également que, pour une électrode propre, la variation de fréquence est négligeable dans l'électrolyte support seul, en évitant de porter l'électrode à un potentiel où un important dégagement d'hydrogène a lieu. De même, après introduction du POM, la plage de potentiel est choisie de façon à éviter au maximum toute interférence avec la réaction de réduction des protons (préjudiciable pour les études EQCM). Tous les voltamogrammes cycliques (CVs) sont enregistrés par rapport à l'électrode à calomel saturé (ECS), à la vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} ou de 2 mV.s^{-1} . Pour les manipulations d'électro-catalyse, les concentrations des ions NO_2^- utilisées sont de 10^{-2} M et de $2 \times 10^{-2} \text{ M}$. Avant de procéder à la

réduction du O_2 , la solution électrolytique contenant le POM est saturée au préalable par ce gaz par barbotage d'une durée d'au moins 30 minutes et une pression positive d'oxygène est maintenue au-dessus de la solution pendant les mesures.

III- Etudes électrochimiques et électro-catalytiques en milieu sulfate

Notre choix s'est porté dans un premier temps sur l'électrolyte $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ (pH 2 et 3) pour deux raisons : 1) c'est dans ce milieu que nous avons réalisé les premières études et collecté les premières données ; 2) à pH 2 et 3 l'anion hydrogénosulfate confère à la solution un certain pouvoir tampon.

III-1. Caractérisations électrochimiques à pH = 3

La description complète des CVs en milieu sulfate à pH 3 du précurseur $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (en abrégé As_2W_{15}) et du composé $[(NaOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($Fe_2As_4W_{30}$) a été effectuée au chapitre II. Ils ne seront plus décrits à nouveau dans cette section mais serviront de base de comparaison pour l'analyse des CVs des autres composés synthétisés.

La figure III-1 ci-dessous compare les CVs des composés $[(NaOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($Fe_2As_4W_{30}$) et $[(CuOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ ($Cu_2Fe_2As_4W_{30}$).

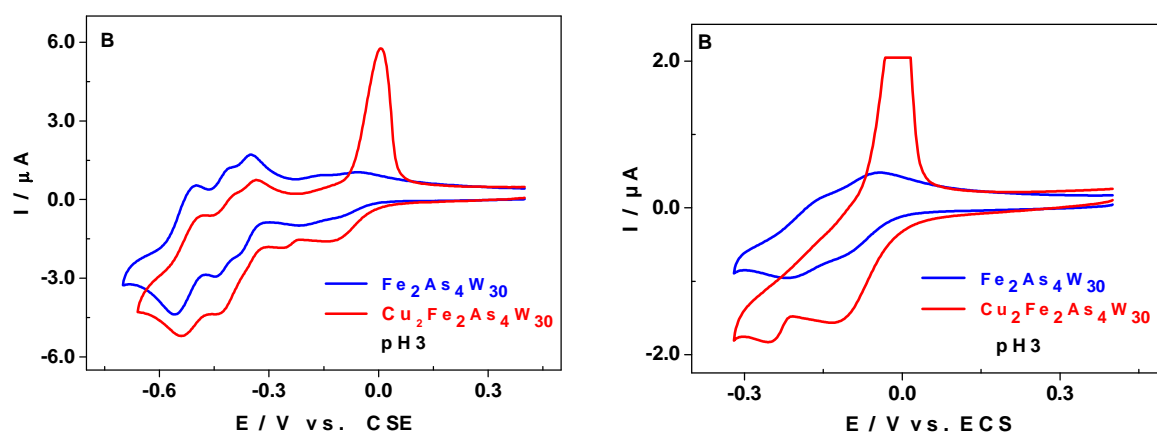


Figure III-1. Comparaison entre les CVs suivants : (A) $[(NaOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ (bleu) et $[(CuOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ (rouge) avec le balayage de potentiels étendu jusqu'aux vagues de W. (B) $[(NaOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ (bleu) et $[(CuOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ (rouge) avec le balayage de potentiels restreint aux vagues de Fe et de Cu. Electrolyte : 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3. Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

Lorsque l'on substitue les deux centres Na^I du composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (en abrégé Fe_2As_4) par deux ions Cu^{II} pour former le composé $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ ($\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$), les modifications sur le CV sont très importantes du fait de l'apparition des vagues dues à la réduction des deux centres Cu^{II} en Cu^0 , le cuivre métallique ainsi formé se déposant à la surface de l'électrode de travail. Au cours du balayage retour, on observe la vague caractéristique de la désorption de ce dépôt. Il s'agit d'une large vague symétrique de ré-oxydation localisée autour de 0 V.

La plupart des vagues de réduction du composé contenant le cuivre sont devenues plus positives comparées aux vagues de son homologue qui ne contient que le fer. De plus, lorsqu'on compare les potentiels de réduction des centres W dans le composé $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ avec ceux du composé $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, on se rend compte que les vagues de W se retrouvent à des potentiels moins négatifs que celles de $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (voir tableau III-1). La présence du cuivre a un effet bénéfique sur la réduction de l'ensemble des centres électro-actifs de la molécule (Fe^{III} et W^{VI}). Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'on observait le même comportement quel que soit l'hétéro-atome As ou P et quel que soit la position des centres Cu^{II} par rapport aux centres Fe^{III} (sites internes ou sites externes) en milieu sulfate à pH 3. Nous allons donc, dans la suite de cette étude, présenter uniquement le comportement électrochimique des composés dont l'hétéro-atome est As avec les centres Cu^{II} en position externe.

Tableau III-1. Valeurs des potentiels de pic de réduction, E_{pc} , des différents POMs telles que relevées sur les CVs obtenus dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 à la vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} sur électrode de carbone vitreux. Ces valeurs sont données en volt (V) par rapport à l'électrode de référence ECS.

	$E_{pc1}(\text{Fe})$	$E_{pc2}(\text{Fe})$	$E_{pc}(\text{Cu})$	$E_{pc1}(\text{W})$	$E_{pc2}(\text{W})$
As_2W_{15}	-	-	-	-0,40	-0,46
P_2W_{15}	-	-	-	-0,42	-0,49
$\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,10	-0,22	-	$(-0,38)^a$; -0,44	-0,56
$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}$	-0,13	-0,27	-	$(-0,41)^a$; -0,48	-0,59
$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,13 ^b		-0,25 ^b	-0,43	-0,54
$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}$	-0,12 ^b		-0,25 ^b	$(-0,39)^a$; -0,45	-0,58

^a Vague composite, la valeur entre parenthèse représente l'épaule sur le vague principal ;

^b La réduction des deux centres Fe^{III} et des deux centres Cu^{II} semblent se dérouler, respectivement, en une seule étape.

III-2. Caractérisations électrochimiques à pH = 2

Dans ce milieu, nous avons décidé de comparer les deux composés $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ et $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ avec leur dérivé parent $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ afin de ressortir dans chaque cas l'influence des centres métalliques introduits sur les sites externes, Fe^{III} ou Cu^{II} , à pH 2. Le choix de ce pH est guidé par le fait que la réduction des ions NO_2^- et du O_2 par les POMs est plus favorable à faible pH. La figure III-2 compare les CVs des composés à base de fer $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ ($\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$) et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ ($\text{Fe}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$).

Dans le cas du composé $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$, les deux nouveaux centres Fe^{III} situés en position externe sont plus faciles à réduire que les centres de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ qui se trouvent eux en position interne comme on s'y attendait.²³ De plus, leur réduction est irréversible. Cela peut s'expliquer par le fait qu'après réduction de ces centres Fe^{III} , les ions Fe^{II} formés quittent la structure du POM et sont relargués en solution. L'ensemble du CV n'est que très peu modifié, les potentiels de pic des autres vagues redox, notamment celles attribuées à la réduction des centres W^{VI} , restent pratiquement invariables.

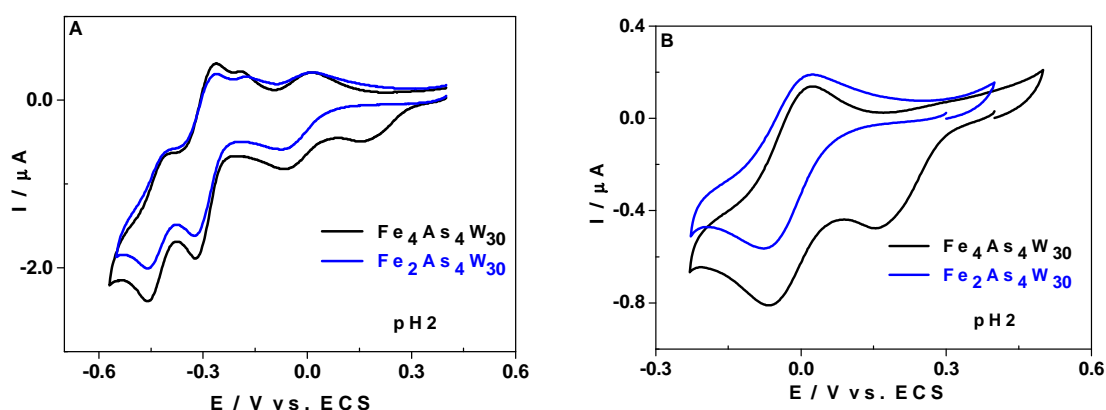


Figure III-2. CVs de $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (noir) et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (bleu) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH2. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage, 2 mV.s^{-1} . (A) balayage des potentiels étendu jusqu'à la deuxième vague de réduction des centres W. (B) balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe.

Dans le cas du composé $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$, on s'attend aussi à ce que les centres Cu^{II} , qui se trouvent en position externe par rapport aux centres Fe^{III} , soient à leur tour plus faciles à réduire que ces derniers. Pourtant, à l'observation des CVs de la figure III-3, on se rend compte du contraire.

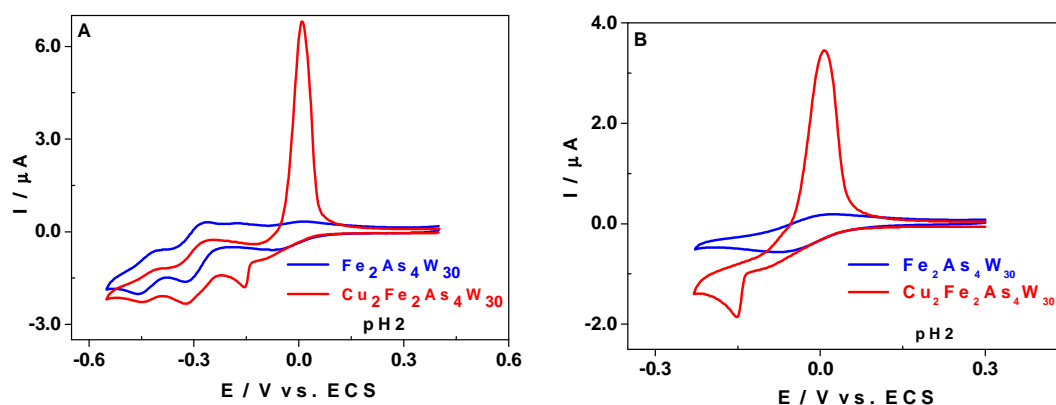


Figure III-3. CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) et $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (bleu) dans $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 2$. Concentration du POM: $0,2 \text{ mM}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . (A) balayage des potentiels étendu jusqu'à la deuxième vague de réduction des centres W. (B) balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe et Cu.

En effet, bien que situé en position interne, i.e. en principe moins accessible, les centres Fe^{III} sont plus faciles à réduire que les centres Cu^{II} , qui sont pourtant situés en position externe. Les calculs de DFT réalisés au chapitre II ont bien confirmé cette tendance et ont prouvé que, quelle que soit la position relative des centres Fe^{III} par rapport aux centres Cu^{II} (position interne ou position externe), les centres Fe^{III} sont toujours réduits en premier. La figure III-4 montre effectivement que, même à pH 2, les isomères $[(\text{FeOH})_2\text{Cu}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ et $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ ont des comportements redox très proches. Leurs CVs sont pratiquement superposables et les principaux processus redox se déroulent aux mêmes potentiels.

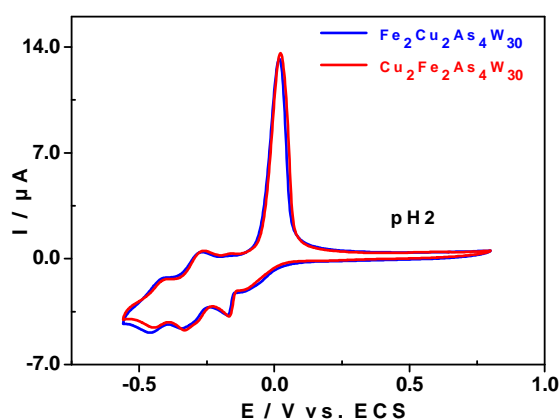


Figure III-4. CVs de $[(\text{FeOH})_2\text{Cu}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (bleu) et $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 2$. Concentration du POM : $0,2 \text{ mM}$. Vitesse de balayage 10 mV.s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Nous avons décidé d'utiliser la microbalance à cristal de quartz (MCQ) pour confirmer que la réduction des centres Fe^{III} précède bien la réduction des centres Cu^{II} et le dépôt du cuivre métallique à la surface de l'électrode de travail.

III-3. Etudes par la microbalance à cristal de quartz (MCQ) couplée in-situ à l'électrochimie

La Figure III-5A montre le CV obtenu lorsque le domaine de balayage des potentiels est restreint aux vagues attribuées aux centres Fe^{III} et Cu^{II} . Globalement, on distingue une première étape lente qui correspond à la réduction des deux centres Fe^{III} à l'état Fe^{II} , suivie de la réduction des centres Cu^{II} à l'état Cu^{I} . Les résultats de la coulométrie à potentiel contrôlé (CPC) effectuée au potentiel de -0,120 V vs. ECS confirment bien cette hypothèse avec un nombre de $3,9 \pm 0,2$ électrons par molécule de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$. Après cette première étape relativement lente, on observe une étape plus rapide à partir de la valeur de potentiel $E_c = -0,130$ V vs. ECS qui correspond à la réduction des centres Cu^{I} à l'état Cu^0 et au dépôt du cuivre métallique à la surface de l'électrode de travail.

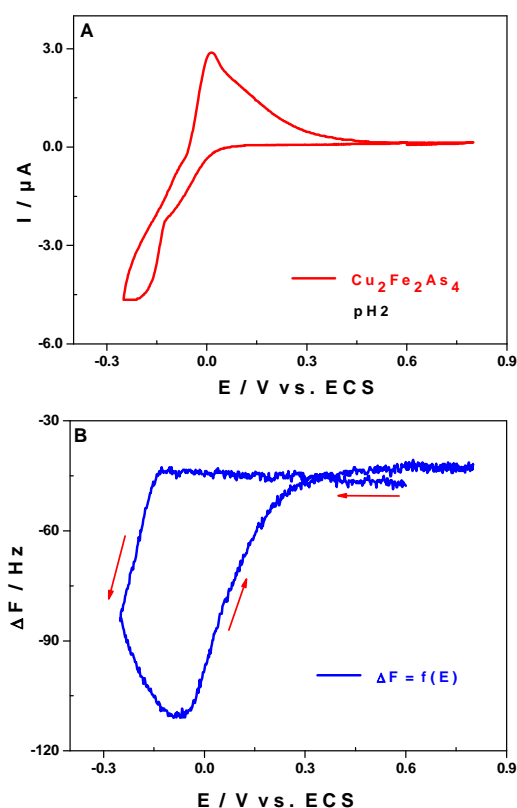


Figure III-5. (A) CV de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ dans 0,5 M Li_2SO_4 / pH 2. Electrode de travail : carbone vitreux recouvrant un cristal de quartz. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . Concentration du POM: 0,2 mM. Balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe et Cu. (B) Variation de la fréquence de vibration du cristal de quartz, ΔF , en fonction du potentiel de l'électrode de travail.

La formation d'un film de Cu^0 sur le cristal de quartz va provoquer la diminution de la fréquence de vibration de celui-ci comme on peut le constater sur la Figure III-5B. Cette diminution va se poursuivre pendant tout le balayage aller et durant une partie du balayage retour, preuve que le cuivre continue à se déposer même pendant le balayage retour des potentiels tant qu'on n'a pas la valeur de fin de dépôt de Cu^0 (ca. -0,100 V vs. ECS). La fréquence de vibration du quartz va rester stable dans un étroit intervalle de potentiels (ca. 40 mV), avant de croître de nouveau pour des valeurs de potentiels supérieures à -0,06 V vs. ECS. Cette étape correspond à la ré-oxydation de Cu^0 et à sa désorption de la surface de l'électrode de travail. La fréquence va croître rapidement et atteindre de nouveau des valeurs proches de la valeur de départ qui correspondait à l'électrode nue, ce qui indique une régénération de sa surface. La coulométrie à potentiel contrôlé effectuée au potentiel de -0,25 V vs. ECS indique qu'on a consommé $5,9 \pm 0,2$ électrons par molécule de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$, ce qui correspond bien à la réduction totale des Fe^{III} en Fe^{II} et des Cu^{II} en Cu^0 . La plaque de carbone vitreux utilisée comme électrode de travail au cours de cette expérience se recouvre d'une couche rougeâtre de cuivre, et on ne détecte aucune trace de coloration bleue dans la solution réduite, preuve que les centres W^{VI} n'ont pas été réduits au cours de cette opération.

III-4. Réduction électro-catalytique des ions NO_2^- : effet bénéfique des centres Cu^{II}

Nous allons, dans un premier temps, examiner si l'accumulation des centres Fe^{III} lorsqu'on passe du composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ au composé $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$, améliore l'efficacité catalytique vis-à-vis de la réduction des ions NO_2^- . Dans un deuxième temps, nous allons examiner quelle sera l'influence de l'association $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ dans le composé $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ pour la même réaction.

Lorsqu'on compare les CVs des deux composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ en présence d'un excès d'ions NO_2^- (figure III-6), on se rend compte qu'ils suivent la même tendance que les CVs enregistrés sous argon en absence de nitrite (figure III-2). La réduction des centres Fe^{III} du composé $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ commence à des potentiels plus positifs que celle du composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Ainsi, il réduit aussi plus facilement, i.e. à des potentiels moins négatifs, les ions NO_2^- avec un gain de potentiel d'environ 0,18 V. Les efficacités catalytiques (CAT) sont évaluées quantitativement par la formule : ²⁴

$$CAT = 100 \times \left[\frac{I_{(POM+NO_2^-)} - I_{(POM)}}{I_{(POM)}} \right] \quad \text{III-3}$$

où $I_{(POM)}$ et $I_{(POM+NO_2^-)}$ sont, respectivement, les courants de réduction du POM en absence et en présence de NO_2^- .

Lorsqu'on utilise la relation III-3 pour comparer l'efficacité catalytique des différents POMs, on se rend compte que le composé $[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ est plus efficace que le POM $[(FeOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$ (voir tableau III-2). La réaction commence plus tôt (à des potentiels relativement positifs) mais au final elle n'est pas plus efficace, la présence de deux centres Fe^{III} supplémentaires ne semble pas être bénéfique, contrairement à nos attentes. Ceci est certainement dû au fait que les centres Fe^{III} qui se trouvent en position "externe" sont plus facilement relargués par la molécule au cours de leur réduction, ce qui n'est pas le cas des centres situés en position interne, qui sont plus stables ou moins labiles.²⁵

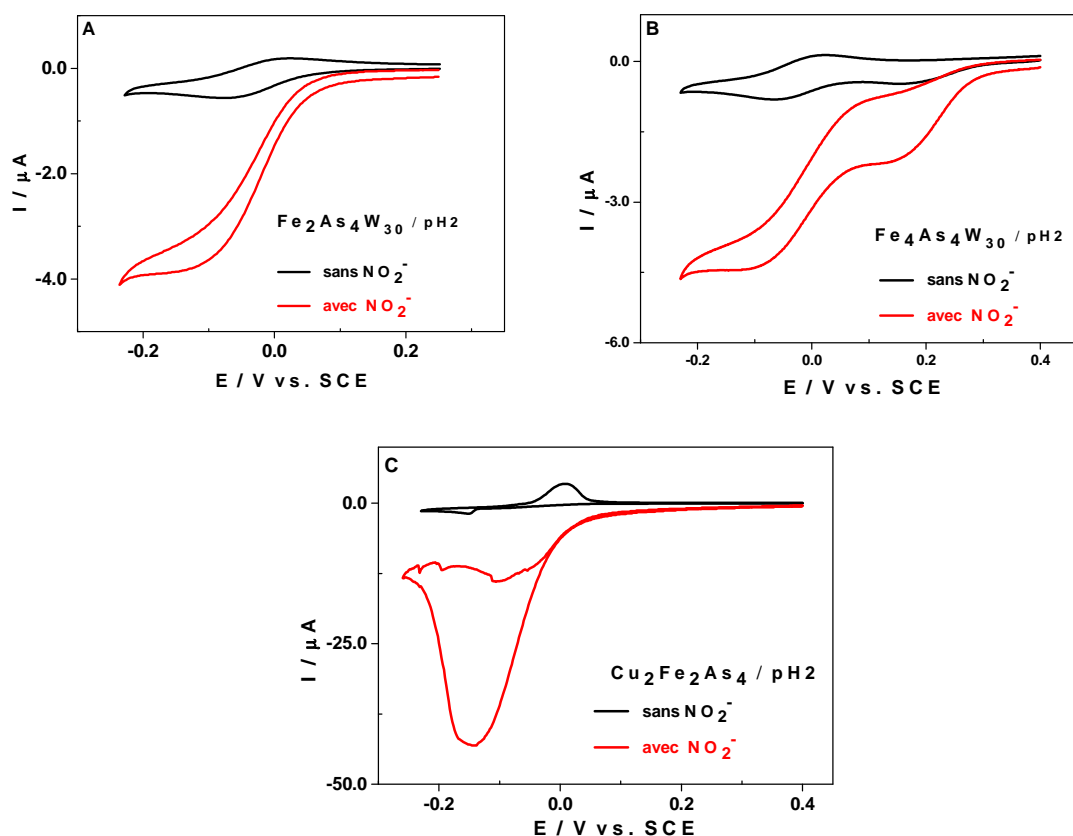


Figure III-6. CVs en absence d'ions nitrite (noir) et en présence d'ions nitrite (rouge) dans 0,5 M Li_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration de NO_2^- : 20 mM. Electrode de travail: carbone vitreux. Electrode de référence: ECS. Vitesse de balayage: 2 mV.s^{-1} . (A) $[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$; (B) $[(FeOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$; (C) $[(CuOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$.

Tableau III-2. Valeurs de potentiel de début effectif de la réaction catalytique E_{onset} (V vs. ECS), valeurs de CAT (%) et valeurs de potentiels de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), auxquelles sont calculées les CAT pour la réduction des ions NO_2^- .

	E_{onset}	CAT	E_{pc}
$\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	+0,09	704	-0,23
$\text{Fe}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	+0,27	596	-0,23
$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	+0,31	3891	-0,14

Signalons aussi que l'isomère $[(\text{FeOH})_2\text{Cu}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ présente une efficacité catalytique similaire à celle de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$. La présence des centres Cu^{II} va donc avoir au moins deux effets : 1) une plus grande stabilisation des deux centres Fe^{III} qui leur sont associés (les centres Fe^{II} issus de la réduction des centres Fe^{III} ne sont plus relargués par le POM) ; 2) un plus grand nombre d'électrons échangés à des potentiels moins négatifs, et donc plus favorables. La combinaison de ces deux effets aura comme conséquence de multiplier le CAT de ce composé par au moins 6 si on la compare à celles des composés contenant uniquement des centres Fe^{III} (voir figure III-6C et tableau III-2). On serait tenté de croire que cette amélioration drastique de CAT est due au dépôt de Cu^0 à la surface de l'électrode de travail. Ceci dit, le CV du composé montre clairement qu'il ne se forme aucun dépôt de cuivre. Ce résultat est confirmé par l'expérience de microbalance à cristal de quartz couplée à la voltamétrie cyclique réalisée dans les mêmes conditions, i.e. en présence d'ions NO_2^- (figure III-7A et 7B).

Les courbes des figures III-7A et III-7B montrent qu'au cours de la réduction électrocatalytique des ions NO_2^- sur le carbone vitreux recouvrant le cristal de quartz, on n'observe aucune variation notable de la fréquence de vibration de celui-ci, preuve qu'aucun dépôt ne se forme à sa surface. Ce résultat montre clairement qu'au cours de la réaction électrocatalytique, la surface de l'électrode de travail n'est pas activée par un dépôt de Cu^0 , mais l'efficacité observée est due à l'effet synergétique qui a lieu entre les centres Fe^{III} et Cu^{II} , qui en plus d'activer le substrat par complexation comme l'a montré Anson,²¹ lui transfèrent directement tous les électrons qu'ils captent au niveau de l'électrode.

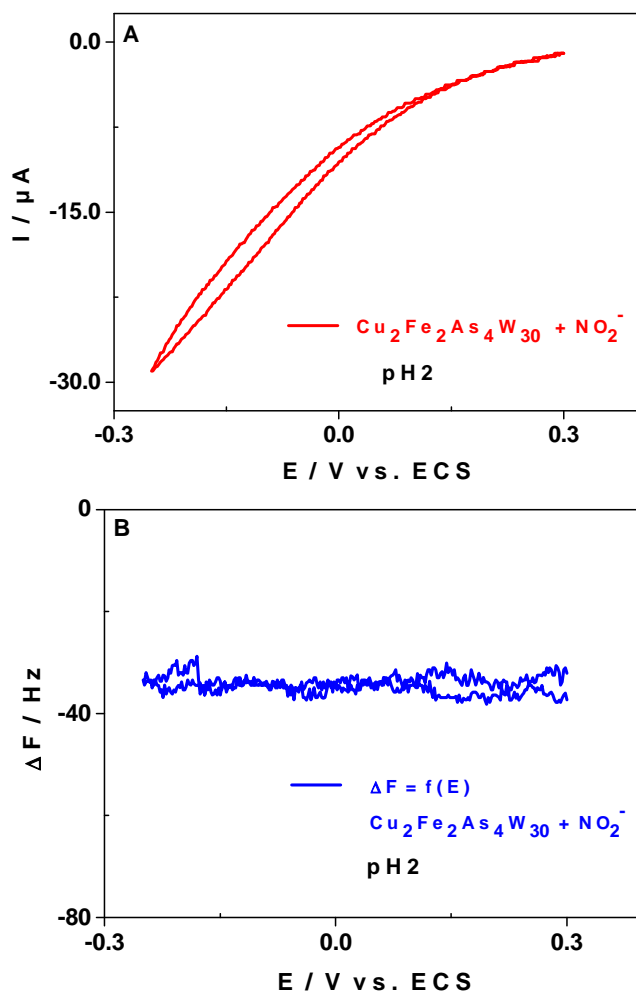


Figure III-7. (A) CV de $[(CuOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ en présence d'ions NO_2^- dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration de NO_2^- : 20 mM. Electrode de travail : carbone vitreux recouvrant un cristal de quartz. Electrode de référence : SCE. Vitesse de balayage : 2 $mV.s^{-1}$. (B) Variation de la fréquence de vibration du quartz en fonction du potentiel de l'électrode de travail.

IV- Etudes électrochimiques et électro-catalytiques en milieu phosphate : influence du pH

Pour étudier l'influence du pH de l'électrolyte sur le comportement redox et les propriétés électro-catalytiques des trois molécules sélectionnées ci-dessus, nous avons choisi comme électrolyte support une solution 0,4 M LiH_2PO_4 afin de garder force ionique et composition du milieu aussi constante que possible entre pH 2 et pH 5. La valeur du pH du milieu a été chaque fois ajustée par addition de H_3PO_4 .

IV-1. Etude du comportement redox en milieu phosphate en fonction du pH

A pH 2, le comportement redox et les propriétés électro-catalytiques des composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ sont identiques avec les observations faites en milieu sulfate (voir figure III-8 A et B). Par contre, en ce qui concerne $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$, la réduction de ses quatre centres Fe^{III} se fait en une seule étape en milieu phosphate (figure III-8 C et D), alors qu'en milieu sulfate on observe distinctement deux étapes de réduction bien séparées l'une de l'autre (Figure III-2).

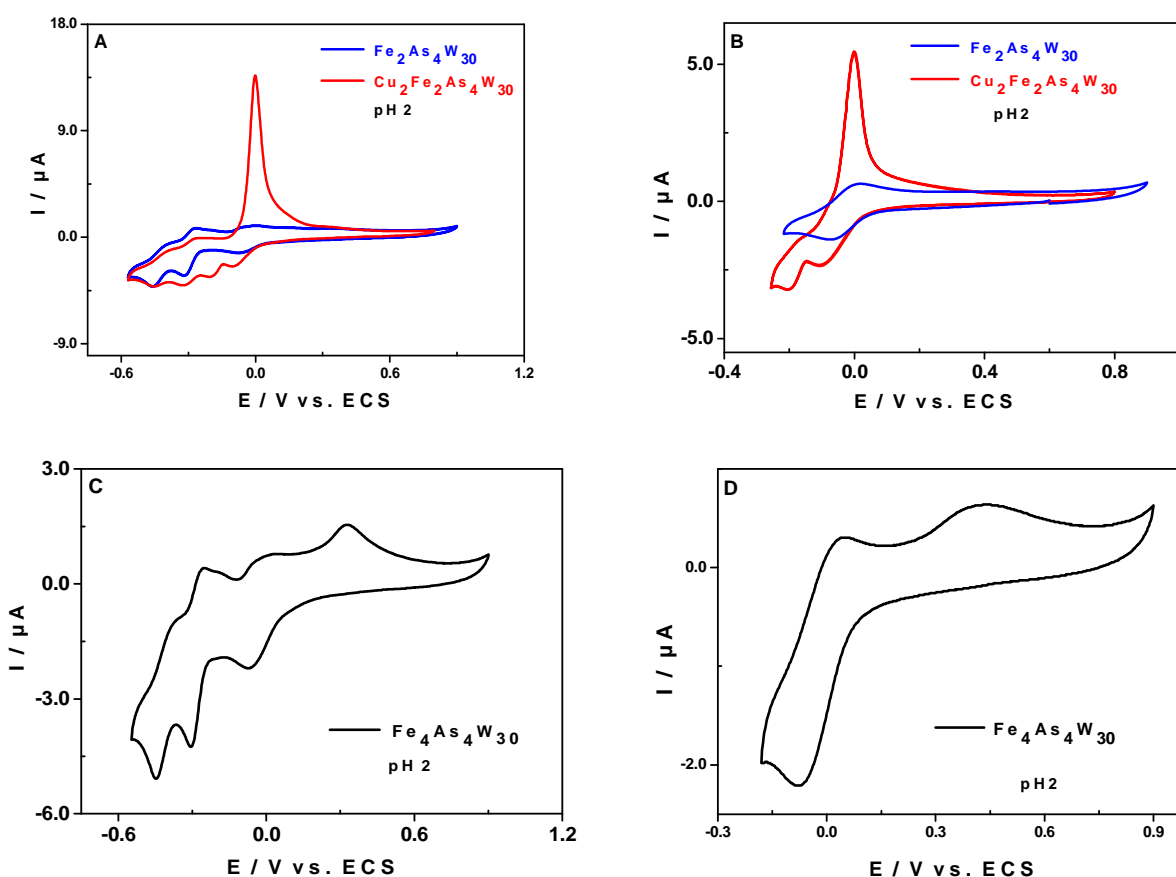


Figure III-8. CVs de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge), $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (bleu) et $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (noir) dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . (A) et (C) balayage des potentiels étendu jusqu'à la deuxième vague de réduction des centres W. (B) et (D) balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe et Cu.

Cette observation n'est pas si surprenante, puisqu'il a été démontré dans la littérature que le comportement redox des POMs dépendait de la composition de l'électrolyte support et de son pouvoir tampon.²⁶ Les deux électrolytes ayant des pK_a (1,9 pour $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ et 2,15 pour $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$) tout proches du pH de l'expérience (pH 2), ce phénomène ne saurait être

expliqué par la différence de pouvoir tampon. Il en est de même du cation métallique, qui est identique pour les deux sels (lithium). De plus, à force ionique égale, la même observation a été enregistrée. Tout ceci nous conduit à dire que les changements observés sont dus à la nature de l'anion composant le sel utilisé comme électrolyte support. Probablement, un mécanisme composé d'étapes d'association entre le substrat et l'anion de l'électrolyte support doit être envisagé.²⁷ D'autres expériences supplémentaires seront menées pour une meilleure compréhension du mécanisme mis en jeu.

D'autre part, le relargage d'une partie des centres Fe^{III} au cours de leur réduction, déjà observé en milieu sulfate, a toujours lieu comme l'atteste la deuxième vague de ré-oxydation irréversible dont le pic est localisé à +0,41 V vs. ECS sur le CV de la figure III-8D. Par contre, à pH plus élevé, ce processus redox gagne en réversibilité et la réduction des quatre centres Fe^{III} redevient multi-étapes (voir figures III-9), ce qui est conforme au comportement déjà décrit précédemment par notre équipe.²⁸

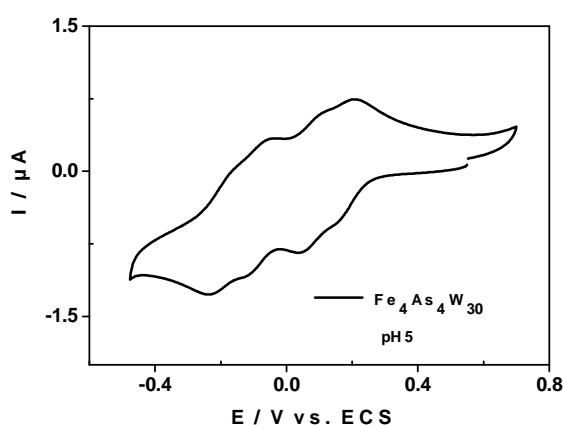


Figure III-9. CV de $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ dans $0.4 \text{ M LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 5$. Concentration du POM : $0,2 \text{ mM}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe.

A pH 5, les étapes de réduction des centres Fe^{III} et Cu^{II} restent bien distinctes et suffisamment séparées de la réduction des centres W^{VI} . Pendant ce même temps, les différentes étapes de réduction de ces centres W^{VI} , quant à elles, se rapprochent encore plus les unes des autres. A titre d'exemple, sur le CV du composé $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ présenté sur la figure III-10 ci-dessous, la réduction des centres W^{VI} forme une vague composite avec un épaulement à -0,57 V vs. ECS et un pic principal à -0,66 V vs. ECS.

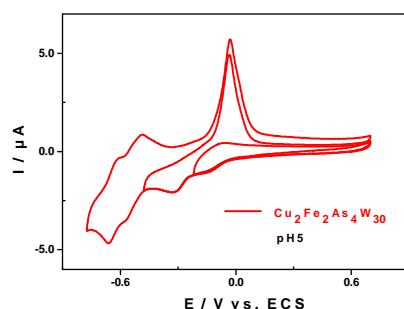


Figure III-10. CVs de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ dans $0,4 \text{ M LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 5. Concentration du POM: $0,2 \text{ mM}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} .

En résumé, lorsqu'on passe à des valeurs de pH de plus en plus élevées, les différents processus redox des trois composés sont repoussés vers les potentiels plus négatifs tels qu'on s'y attendait, parce que la réduction des POMs est un processus généralement contrôlé par la protonation ²⁹ (voir figure III-11). Les comparaisons des CVs des trois POMs à différents pH sont regroupées en annexe à ce chapitre (voir figures A2-1, A2-2 et A2-3).

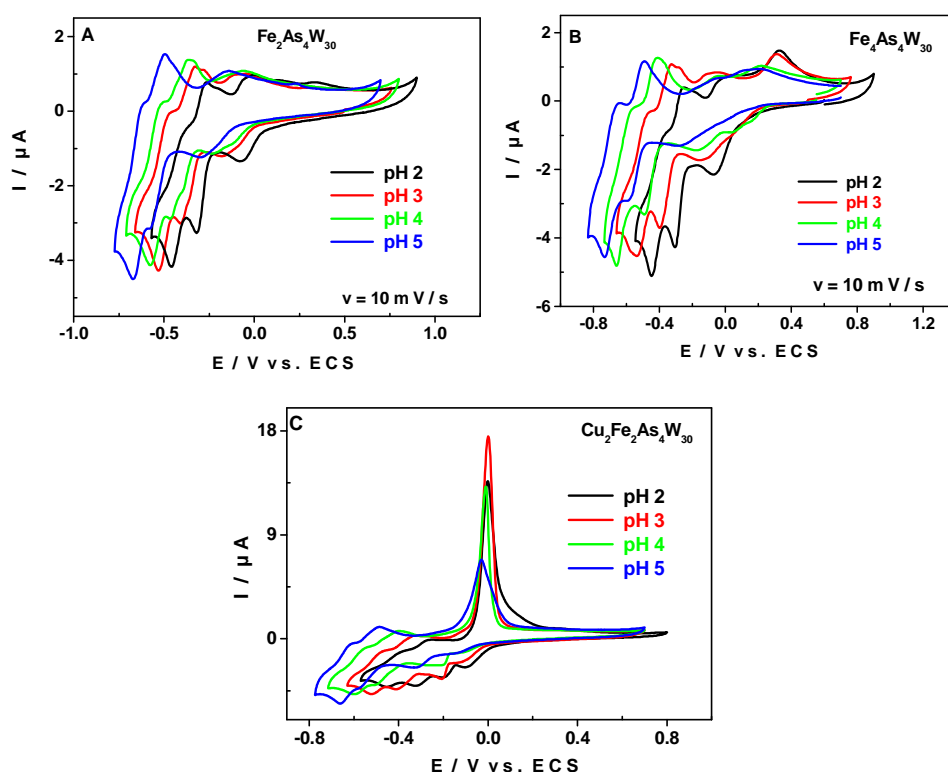


Figure III-11. Influence du pH sur les CVs de (A) $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{16-}$, (B) $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ et (C) $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$. Milieu d'analyse: $0,4 \text{ M LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2 (noir), pH 3 (rouge), pH 4 (vert) et pH 5 (bleu). Concentration du POM : $0,2 \text{ mM}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} .

IV-2. Influence du pH sur les propriétés électro-catalytiques

Les observations faites dans la partie IV-1 ont montré que le comportement redox des trois composés sélectionnés dépend du pH du milieu dans lequel ils sont étudiés. Il en est de même de leurs propriétés électro-catalytiques qui sont fortement dépendantes du pH.

IV-2.1 Réduction électro-catalytique du O₂

La figure III-12 ci-dessous met en évidence la réduction électro-catalytique du O₂ par le POM de type « Sandwich » contenant le cluster [(CuOH₂)₂Fe₂].

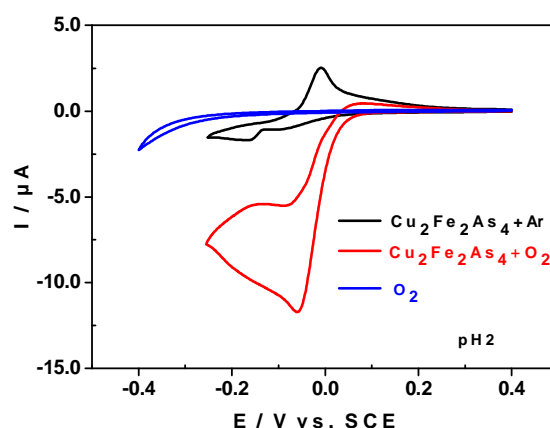


Figure III-12. CVs de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ en absence du O₂ (noir) et en présence du O₂ (rouge) et CV de O₂ en absence de POM (bleu) dans 0,4 M LiH₂PO₄ + H₃PO₄ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s⁻¹.

A pH 2, en présence du POM $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$, la réaction de réduction électro-catalytique du O₂ commence à des potentiels relativement positifs ($E > +0,05$ V vs. ECS) et dans ce cas-ci, comme avec les ions NO₂⁻, on n'observe pas de formation de cuivre métallique à la surface de l'électrode de travail (absence de pic de ré-oxydation du Cu⁰). Les centres Fe^{III} et Cu^{II} ne sont donc que des intermédiaires qui facilitent le transfert d'électrons entre l'électrode de travail et le dioxygène dissout.

Nous avons également étudié la réduction du O₂ pour des pH > 2 (figure III-13). La figure III-13 met en évidence une diminution de l'efficacité électro-catalytique du POM $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ lorsque le pH augmente. Malgré la présence d'un nombre de molécules de dioxygène de plus en plus élevé (augmentation de la solubilité du O₂ due à l'élévation du pH), l'efficacité catalytique, CAT, de ce POM vis-à-vis de la réduction du dioxygène décroît donc quand le pH croît. De pH 2 à pH 5, les valeurs de CAT pour le $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ décroissent et les valeurs des potentiels de pic de réduction

catalytique se déplacent vers des valeurs de plus en plus négatives (voir tableau III-3 ci-dessous et figure III-13). A titre d'exemple, de pH 2 à pH 5, le potentiel de pic de réduction du O_2 se déplace de -0,06 V à -0,256 V et l'efficacité catalytique, CAT, est divisée d'un facteur d'environ 3 (de 1460 à 518). Pour des pH > 2, la réduction du O_2 est suivie par un dépôt de Cu^0 n'ayant pas participé à la réaction électro-catalytique, ce qui est en accord avec la diminution de l'efficacité catalytique observée.

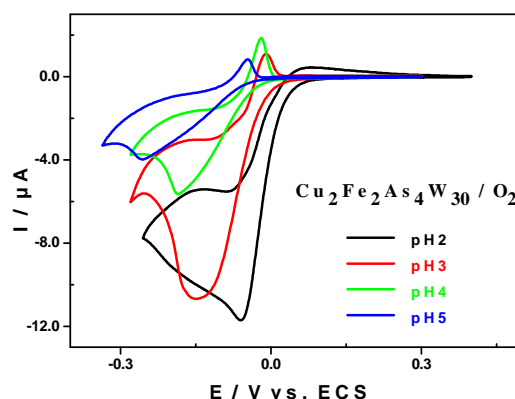


Figure III-13. CVs de $[(CuOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ en présence du O_2 dans 0,4 M $LiH_2PO_4 + H_3PO_4$, pH 2 (noir) ; pH 3 (rouge) ; pH 4 (vert) et pH 5 (bleu). Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} .

Tableau III-3. Influence du pH de l'électrolyte sur la valeur du potentiel de pic de réduction, E_{pc} , et sur l'efficacité catalytique, CAT, de $[(CuOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

pH	E_{pc} (V vs. ECS)	CAT (%)
2	-0,060	1460
3	-0,146	1265
4	-0,186	971
5	-0,256	518

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la réaction de réduction du O_2 , qui s'écrit :



nécessite un nombre de protons assez important, donc est favorisée à des pH plus bas.

La même tendance est observée avec les POMs $[(NaOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ et $[(FeOH_2)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$ (CVs présentés en annexe de ce chapitre). On remarque, aussi,

que quel que soit le pH du milieu considéré, les efficacités catalytiques vis-à-vis de la réduction du dioxygène sont dans l'ordre (figure III-14 et tableau III-4 pour pH 2) :

$$[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-} > [(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-} > [(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}.$$

Comme nous l'avons observé en milieu sulfate à pH 2 pour la réduction des ions NO_2^- , la présence de deux centres Fe^{III} supplémentaires en position externe dans la molécule de $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ n'améliore pas sa CAT par rapport à celle de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.

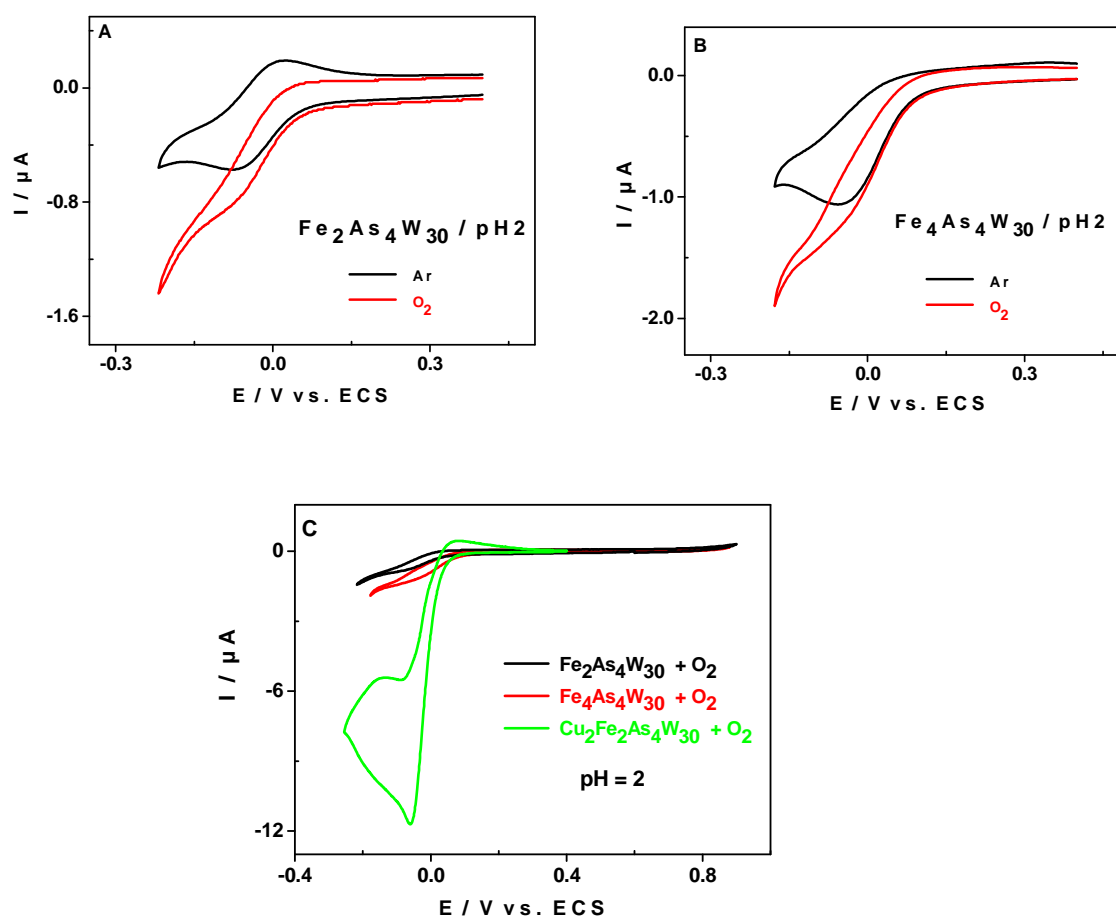


Figure III-14. CVs sous argon et sous dioxygène dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0.2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage: 2 mV.s^{-1} . (A) $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$; (B) $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$; (C) comparaison des efficacités des trois POMs étudiés ((A) + (B) + $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$).

Tableau III-4. Valeurs de potentiel de début de la réaction catalytique, E_{onset} (V vs. ECS), valeurs de CAT (%) et valeurs de potentiels de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), à laquelle est calculé CAT pour la réduction du dioxygène à pH 2.

	E_{onset}	CAT	E_{pc}
$\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,05	125	-0,18
$\text{Fe}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,04	108	-0,18
$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	+0,05	1262	-0,06

En dernière analyse, nous avons vérifié que la réduction électro-catalytique du H_2O_2 par $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{14-}$ se faisait à des potentiels plus positifs que celle du O_2 , ce qui confirme que l'étape finale de réduction du O_2 est bien la formation de H_2O . La figure III-15 ci-dessous compare les CVs du composés $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{14-}$ en absence et en présence du O_2 ou du H_2O_2 .

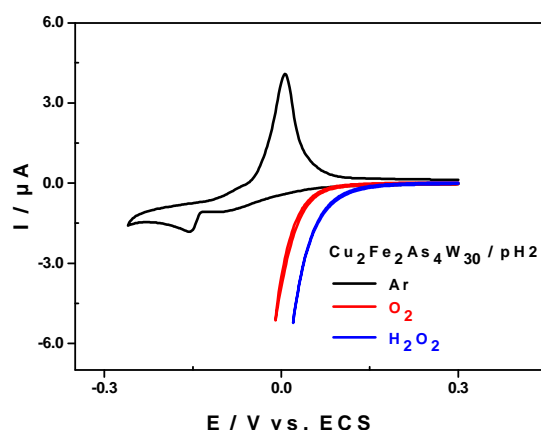
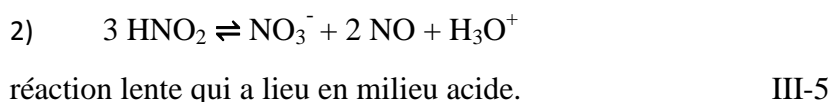
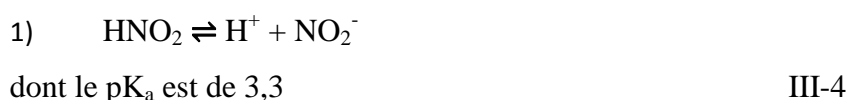


Figure III-15. CVs de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{14-}$ sous argon (noir), en présence de dioxygène (rouge) et en présence de peroxyde d'hydrogène (bleu). Electrolyte : 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration du H_2O_2 : 0,25 mM Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} .

De l'observation de cette figure, il ressort que la réaction électro-catalytique de réduction du H_2O_2 commence à $E = 0,136 \text{ V}$ (vs. ECS), tandis qu'il faut atteindre un potentiel de $0,076 \text{ V}$ (vs. ECS) pour observer le début de réduction du O_2 . Cette différence de $0,060 \text{ V}$ nous permet effectivement de conclure que le produit final de réduction électro-catalytique du O_2 par le POM est H_2O . Les mêmes observations ont été faites avec les composés de type « Sandwich » contenant uniquement les centres Fe^{III} comme cations de métaux de transition d dans la région équatoriale du POM ($[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{12-}$ et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{16-}$).

IV-2.2 Réduction électro-catalytique des ions NO_2^-

En ce qui concerne la réduction des ions nitrite, nous devons considérer que le pH de la solution a aussi un effet sur la nature même du substrat en solution. En effet, lorsqu'on explore un domaine de pH qui varie de 2 à 5, les ions NO_2^- en solution vont co-exister sous au moins deux formes, d'après les réactions chimiques schématisées par les deux équations ci-dessous :



Autrement dit, pour pH 4 et 5 l'espèce prédominante est NO_2^- , alors que pour pH 2 et 3 on a plutôt HNO_2 et certainement aussi NO suite à la réaction de dismutation (équation III-5). Il serait donc intéressant d'évaluer l'efficacité catalytique de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ vis-à-vis de la réduction de NO aussi.

La figure III-16 présente les CVs de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ en absence et en présence de NO_2^- à différents pH. L'efficacité catalytique, CAT, diminue de 325 % à 240 % quand on passe de pH 4 à pH 5 et on observe en même temps un déplacement du pic de réduction catalytique vers les potentiels légèrement plus négatifs (de -0,20 V à -0,23 V vs. ECS).

Lorsque l'on compare ces valeurs (CAT à pH 4 et 5) à celles obtenues à pH 2 et 3, on se rend compte que la valeur de CAT a presque décuplé passant à 2020 %. Cette efficacité à pH 2 a déjà été démontrée en milieu sulfate. La nature de l'anion de l'électrolyte support ne semble donc avoir aucune influence sur les propriétés électro-catalytiques $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$.

Un effet aussi important ne pourrait s'expliquer par le seul effet de l'influence du pH de la solution sur la position ou l'intensité des vagues redox. Il est clair que la composition du substrat en solution a évolué, puisque le catalyseur, $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$, est stable dans cet intervalle de pH. On en déduit qu'on est passé de la forme ions nitrite NO_2^- à la forme acide nitreux HNO_2 , espèce prédominante, qui visiblement est beaucoup plus réactive que NO_2^- .

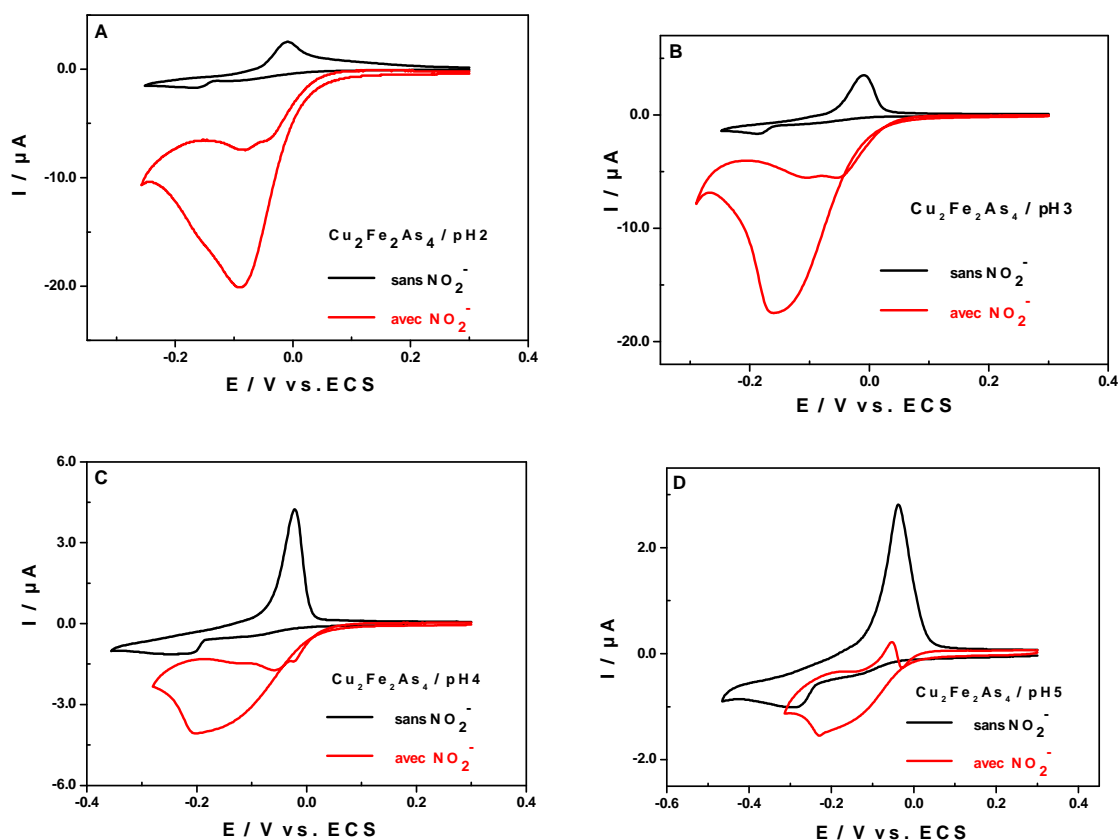


Figure III-16. CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{14-}$ en absence d'ions NO_2^- (noir) et en présence d'ions NO_2^- (rouge) dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration des ions NO_2^- : 10 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . (A) et (B) à des pHs de 2 et 3, respectivement, l'espèce prédominante étant l'acide nitreux HNO_2 . (C) et (D) à des pHs de 4 et 5, respectivement, l'espèce prédominante étant l'ion nitrite NO_2^- .

En définitive, lorsqu'on travaille à $\text{pH} < 3$, la réduction des ions NO_2^- devient un problème plus complexe, parce que l'espèce majoritaire n'est pas l'ion NO_2^- lui-même, mais plutôt HNO_2 , qui à son tour se dismute (réaction lente) pour donner NO . Il nous est donc apparu plus judicieux d'évaluer aussi l'efficacité de ce composé vis-à-vis de la réduction électrocatalytique du monoxyde d'azote. Ceci nous permettrait, en l'absence de techniques d'analyse plus fines, de faire des hypothèses sur la nature du ou des produits de réduction obtenus en fin de réaction. Au préalable, pour des raisons de comparaison, nous présentons à la figure III-17 la réduction des ions nitrites par les deux autres composés, $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{16-}$ et $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{12-}$, à $\text{pH} = 2$. Les graphes mettant en évidence la réduction des ions NO_2^- par ces deux POMs à base de fer pour les pH 3, 4 et 5 sont présentés en annexe à ce

chapitre (figure A2-4). Leurs efficacités catalytiques vis-à-vis de la réduction des ions NO_2^- à pH 2 sont comparés à celui du POM mixte Cu-Fe, $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$, dans le tableau III-5.

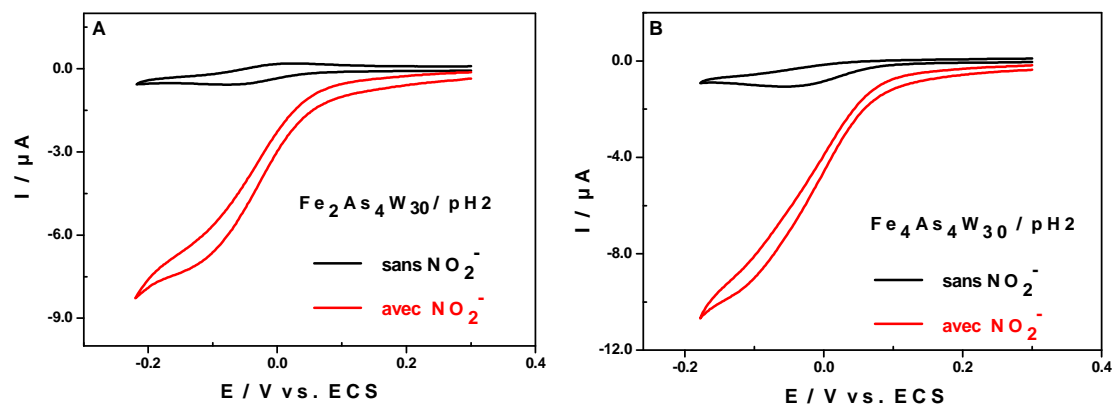


Figure III-17. CVs de (A) $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et de (B) $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ seuls (noir) et en présence d'ions nitrite (rouge). Electrolyte 0.4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration des ions NO_2^- : 10 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} .

Tableau III-5. Valeurs de potentiel de début de la réaction catalytique, E_{onset} (V vs. ECS), valeurs de CAT (%) et valeurs de potentiels de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), à laquelle est calculé CAT pour la réduction des ions NO_2^- à pH 2.

	E_{onset}	CAT	E_{pc}
$\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	+0,06	1080	-0,18
$\text{Fe}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	+0,09	730	-0,18
$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	+0,10	2020	-0,09

Trois conclusions émergent de ces résultats :

- Quel que soit le pH de la solution, le composé contenant le Cu est toujours plus efficace que ceux ne contenant que du Fe (voir figure A2-4 en annexe 2 de ce chapitre).
- La présence de deux centres Fe^{III} supplémentaires, quand on passe de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{16-}$ à $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})]^{12-}$, n'augmente pas le pouvoir catalytique, même si la réaction commence plus tôt en potentiel.
- A pH 4 et 5, la réduction des ions NO_2^- n'a pas lieu au niveau des vagues de réduction des centres Fe^{III} , mais commence au niveau des vagues de réduction des centres W^{VI} .

Examinons maintenant le comportement du POM en présence de NO. De nombreux POMs présentent un comportement électro-catalytique vis-à-vis de la réduction du NO. Il a été démontré qu'ils réduisaient de façon quantitative NO en N₂O.³⁰ Dans le cas présent, l'intérêt du composé [(CuOH₂)₂Fe₂(As₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁴⁻ serait le gain de potentiel dû à la présence concomitante des centres Fe^{III} et Cu^{II} qui se réduisent à des potentiels bien plus positifs que les centres W^{VI}, tout en apportant un nombre d'électrons plus élevé (au total 6 électrons par molécule). Le CV de [(CuOH₂)₂Fe₂(As₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁴⁻ dans une solution saturée en NO est présenté à la figure III-18.

Ce CV montre l'apparition d'un courant catalytique qui croît en fonction du temps (figure III-18A). De plus, on observe, au cours du temps, un déplacement de cette vague catalytique vers des potentiels positifs. Ce comportement particulier très rare a été observé par le passé sur la première vague de réduction du tungstène d'un POM contenant des centres Co^{II}.³¹ Cette croissance du courant catalytique au cours du temps est attribuée à la formation d'un complexe entre le NO et la molécule de POM. Le POM se comporte donc comme une « éponge » de molécules de NO.

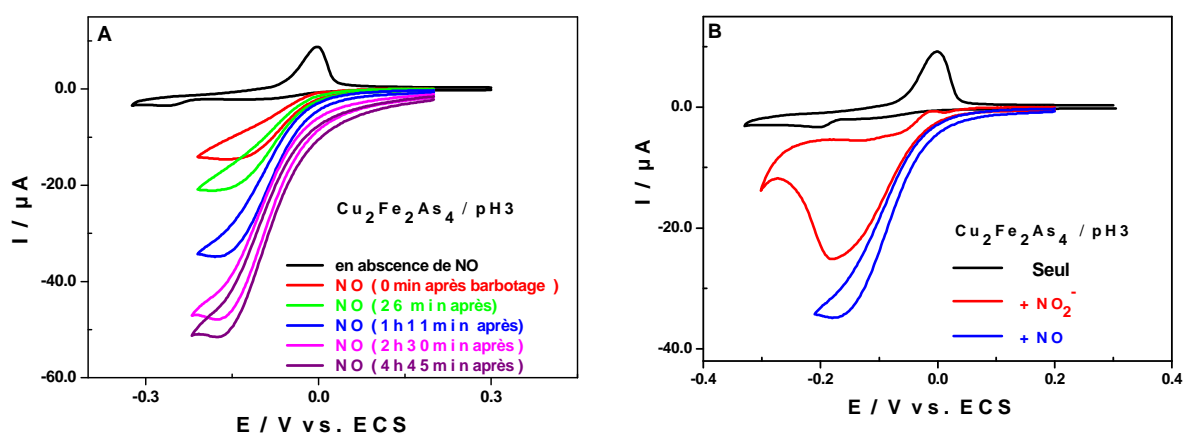


Figure III-18. (A) CVs de [(CuOH₂)₂Fe₂(As₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁴⁻ seul (noir), puis en présence de NO à différents intervalles de temps. (B) CVs de [(CuOH₂)₂Fe₂(As₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁴⁻ seul (noir), en présence de NO₂⁻ (rouge) et en présence de NO (bleu). Electrolyte 0,4 M LiH₂PO₄ + H₃PO₄ / pH 3. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹.

La figure III-18B, quant à elle, compare la réduction du NO et NO₂⁻ par le POM de type « Sandwich » mixte [(CuOH₂)₂Fe₂(As₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁴⁻. On peut constater sur cette figure que la réduction du NO se déroule avant celle des ions NO₂⁻. On peut donc émettre l'hypothèse que

le terme final de la réduction des ions NO_2^- par la molécule $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ n'est pas le NO, mais un autre produit gazeux plus réduit comme le N_2O ou le N_2 . Notre choix vers les produits gazeux est dû au fait que lors du processus catalytique, on observe l'apparition de bulles gazeuse qui recouvre presque complètement la surface de l'électrode. Pour pouvoir identifier lequel des deux gaz (N_2 ou N_2O) pourrait être le produit final de la réduction des ions NO_2^- par le POM $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$, nous avons procédé à une tentative de réduction du N_2O par ce POM. Dans la plage de potentiel explorée, le CV de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ dans une solution saturée en N_2O est restée identique à son CV dans une solution saturée en argon. Cette manipulation nous a permis de conclure que le POM $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ ne serait pas capable d'activer le N_2O pour faciliter sa réduction électrochimique. Nadjo et al.³² ont d'ailleurs, lors d'une étude passée, montré que la plupart des POMs réduisaient le NO en N_2O . Ce résultat nous permet d'émettre l'hypothèse que le produit final de réduction électro-catalytique des ions NO_2^- par le POM $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ est probablement le N_2O . La confirmation du gaz N_2O comme produit de réaction finale passe par une analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) qui s'inscrit en perspective de ce travail.

Soulignons que le processus de complexation du NO par le $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ est parfaitement réversible. En effet, le barbotage prolongé d'argon dans cette solution permet de retrouver le CV de départ comme le montre la figure III-19 ci-dessous.

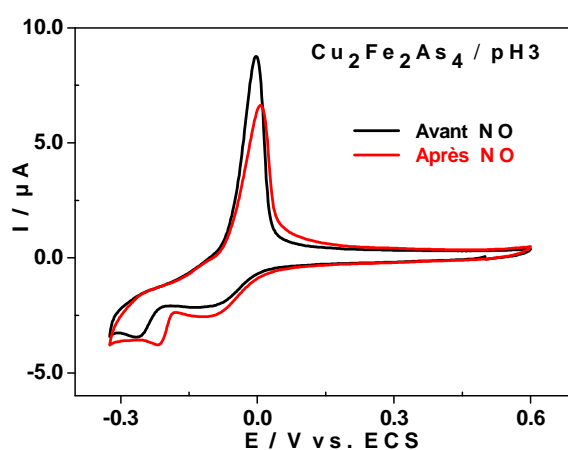


Figure III-19. CVs de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ avant barbotage de NO (noir) et après barbotage de NO puis de Ar (rouge). Electrolyte 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} .

Conclusion

Le but de ce chapitre était, d'une part, de procéder à une caractérisation électrochimique plus poussée des nouveaux POMs $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Fe}_2\text{X}_4\text{W}_{30}\text{O}_{112}]^{14-}$ et $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{Cu}_2\text{X}_4\text{W}_{30}\text{O}_{112}]^{14-}$ (avec X = P ou As), et d'autre part d'étudier quelques applications électro-catalytiques de ces composés. La coulométrie et la voltamétrie cyclique couplée à la microbalance à cristal de quartz ont permis d'identifier clairement les processus redox mis en jeu dans ces composés. Nous avons, par exemple, pu identifier à partir de quel potentiel le Cu^0 se déposait à la surface de l'électrode. Ce potentiel ne pouvait être déterminé uniquement par électrochimie, d'où l'intérêt d'avoir couplée l'électrochimie et la microbalance. Ces composés ont été utilisés dans la réduction électro-catalytique du NO_2^- , du O_2 et de leurs possibles intermédiaires (NO et H_2O_2 , respectivement). Ces composés ont été jugés très efficace compte tenu, d'une part, des potentiels de réalisation, et d'autre part des grandes efficacités catalytiques obtenus en comparaison avec des POMs de type « Sandwich » contenant uniquement les centres Fe^{III} , en occurrence le $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{Fe}_2\text{X}_4\text{W}_{30}\text{O}_{112}]^{14-}$ et le $[\text{Na}_2(\text{OH})_2\text{Fe}_2\text{X}_4\text{W}_{30}\text{O}_{112}]^{16-}$. L'influence du pH sur le processus catalytique a également été étudiée. Nous avons procédé finalement à une mise en évidence des produits finaux de réduction des différents substrats. Nous avons ainsi montré que produit final de réduction électro-catalytique de O_2 par ces POMs mixtes Cu-Fe est H_2O , tandis que la réduction des ions NO_2^- conduit certainement au N_2O .

Références bibliographiques

- (1) Bi, L.-H.; Kortz, U.; Nellutla, S.; Stowe, A. C.; van Tol, J.; Dalal, N. S.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 896.
- (2) Fabre, B.; Bidan, G. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2587.
- (3) Faulkner, L. R. *Chemtracts: Anal. Phys. Chem.* **1989**, *1*, 290.
- (4) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3462.
- (5) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 267.
- (6) Naseer, R.; Mal, S. S.; Ibrahim, M.; Kortz, U.; Armstrong, G.; Laffir, F.; Dickinson, C.; Vagin, M.; McCormac, T. *Electrochim. Acta* **2014**, *134*, 450.
- (7) Toth, J. E.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2444.
- (8) Mbomekalle, I. M.; Cao, R.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Ammam, M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Anderson, T. M. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1077.
- (9) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1163.
- (10) Pichon, C.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Riviere, E.; Keita, B.; Nadjo, L.; Secheresse, F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5292.
- (11) Sankarraj, A. V.; Shvareva, T.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Shannon, C.; American Chemical Society: 2007, p INOR.
- (12) Janssen, L. J. J.; Barendrecht, E. *Electrochim. Acta* **1979**, *24*, 693.
- (13) Dima, G. E.; de Voos, A. C. A.; Koper, M. T. M. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 15.
- (14) Horanyi, G.; Rizmayer, E. M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *188*, 273.
- (15) Horanyi, G.; Rizmayer, E. M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *188*, 265.
- (16) Genders, J. D.; Hartsough, D.; Hobbs, D. T. *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26*, 1.
- (17) Li, H.; Robertson, D. H.; Chambers, J. Q.; Hobbs, D. T. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1154.
- (18) Keita, B. N., L. Contant, R. Fournier, M. Hervé, G. ; 89/1 ed.; CNRS, Ed.; French Patent: 1989.
- (19) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 56.
- (20) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R. *Langmuir* **2006**, *22*, 10416.
- (21) Toth, J. E.; Melton, J. D.; Cabelli, D.; Bielski, B. H. J.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1952.
- (22) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 830.
- (23) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Neiwert, W. A.; Zhang, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3924.
- (24) Andrieux, C. P.; Dumas-Bouchiat, J. M.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, *113*, 1.
- (25) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3257.
- (26) Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2463.
- (27) Costentin, C.; Robert, M.; Saveant, J.-M.; Teillout, A.-L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 11829.
- (28) Keita, B.; Girard, F.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R.; Abbessi, M. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508*, 70.

- (29) Keita, B. N., L. In *Encyclopedia of Electrochemistry*; Bard, A. J. a. S., M., Ed.; Wiley VCH: 2006; Vol. 7, p 607.
- (30) Belhouari, A.; Keita, B.; Nadjio, L.; Contant, R. *New J. Chem.* **1998**, 22, 83.
- (31) Lisnard, L.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Keita, B.; de Oliveira, P.; Nadjio, L.; Secheresse, F. *Chem. - Eur. J.* **2007**, 13, 3525.

Liste des tableaux

- Tableau III-1.** Valeurs des potentiels de pic de réduction, E_{pc} , des différents POMs telles que relevées sur les CVs obtenus dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 à la vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} sur électrode de carbone vitreux. Ces valeurs sont données en volt (V) par rapport à l'électrode de référence ECS. _____ **95**
- Tableau III-2.** Valeurs de potentiel de début effectif de la réaction catalytique E_{onset} (V vs. ECS), valeurs de CAT (%) et valeurs de potentiels de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), auxquelles sont calculées les CAT pour la réduction des ions NO_2^- . _____ **101**
- Tableau III-3.** Influence du pH de l'électrolyte sur la valeur du potentiel de pic de réduction, E_{pc} , et sur l'efficacité catalytique, CAT, de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. **107**
- Tableau III-4.** Valeurs de potentiel de début de la réaction catalytique, E_{onset} (V vs. ECS), valeurs de CAT (%) et valeurs de potentiels de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), à laquelle est calculé CAT pour la réduction du dioxygène à pH 2. _____ **109**
- Tableau III-5.** Valeurs de potentiel de début de la réaction catalytique, E_{onset} (V vs. ECS), valeurs de CAT (%) et valeurs de potentiels de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), à laquelle est calculé CAT pour la réduction des ions NO_2^- à pH 2. _____ **112**

Liste des figures

- Figure III-1.** Comparaison entre les CVs suivants : (A) $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (bleu) et $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) avec le balayage de potentiels étendu jusqu'aux vagues de W. (B) $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (bleu) et $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) avec le balayage de potentiels restreint aux vagues de Fe et de Cu. Electrolyte : 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration des POMs : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . _____ **94**
- Figure III-2.** CVs de $[(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (noir) et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (bleu) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH2. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage, 2 mV.s^{-1} . (A) balayage des potentiels étendu jusqu'à la deuxième vague de réduction des centres W. (B) balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe. _____ **96**
- Figure III-3.** CVs de $[(\text{CuOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (bleu) dans 0,5 M Li_2SO_4 / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . (A) balayage des potentiels étendu jusqu'à la deuxième vague de réduction des centres W. (B) balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe et Cu. _____ **97**

Figure III-4. CVs de $[(\text{FeOH})_2\text{Cu}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (bleu) et $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 2. Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. _____ 97

Figure III-5. (A) CV de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ dans 0,5 M Li_2SO_4 / pH 2. Electrode de travail : carbone vitreux recouvrant un cristal de quartz. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . Concentration du POM: 0,2 mM. Balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe et Cu. (B) Variation de la fréquence de vibration du cristal de quartz, ΔF , en fonction du potentiel de l'électrode de travail. _____ 98

Figure III-6. CVs en absence d'ions nitrite (noir) et en présence d'ions nitrite (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration de NO_2^- : 20 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . (A) $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$; (B) $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$; (C) $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$. _____ 100

Figure III-7. (A) CV de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ en présence d'ions NO_2^- dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration de NO_2^- : 20 mM. Electrode de travail : carbone vitreux recouvrant un cristal de quartz. Electrode de référence : SCE. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . (B) Variation de la fréquence de vibration du quartz en fonction du potentiel de l'électrode de travail. _____ 102

Figure III-8. CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge), $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (bleu) et $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (noir) dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . (A) et (C) balayage des potentiels étendu jusqu'à la deuxième vague de réduction des centres W. (B) et (D) balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe et Cu. _____ 103

Figure III-9. CV de $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 5. Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe. _____ 104

Figure III-10. CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 5. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . _____ 105

Figure III-11. Influence du pH sur les CVs de (A) $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$, (B) $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ et (C) $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$. Milieu d'analyse: 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2 (noir), pH 3 (rouge), pH 4 (vert) et pH 5 (bleu). Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . _____ 105

Figure III-12. CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ en absence du O_2 (noir) et en présence du O_2 (rouge) et CV de O_2 en absence de POM (bleu) dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . _____ 106

Figure III-13. CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ en présence du O_2 dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, pH 2 (noir) ; pH 3 (rouge) ; pH 4 (vert) et pH 5 (bleu). Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . _____ 107

Figure III-14. CVs sous argon et sous dioxygène dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0.2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage: 2 mV.s^{-1} . (A) $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$; (B) $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$; (C) comparaison des efficacités des trois POMs étudiés ((A) + (B) + $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$). 108

Figure III-15. CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ sous argon (noir), en présence de dioxygène (rouge) et en présence de peroxyde d'hydrogène (bleu). Electrolyte : 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration du H_2O_2 : 0,25 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . 109

Figure III-16. CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ en absence d'ions NO_2^- (noir) et en présence d'ions NO_2^- (rouge) dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration des ions NO_2^- : 10 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . (A) et (B) à des pHs de 2 et 3, respectivement, l'espèce prédominante étant l'acide nitreux HNO_2 . (C) et (D) à des pHs de 4 et 5, respectivement, l'espèce prédominante étant l'ion nitrite NO_2^- . 111

Figure III-17. CVs de (A) $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et de (B) $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ seuls (noir) et en présence d'ions nitrite (rouge). Electrolyte 0.4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Concentration des ions NO_2^- : 10 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . 112

Figure III-18. (A) CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ seul (noir), puis en présence de NO à différents intervalles de temps. (B) CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ seul (noir), en présence de NO_2^- (rouge) et en présence de NO (bleu). Electrolyte 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 3. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . 113

Figure III-19. CVs de $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ avant barbotage de NO (noir) et après barbotage de NO puis de Ar (rouge). Electrolyte 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . 114

Annexe 2

A2-1. Comparaison des comportements électrochimiques des trois POMs en fonction du pH de l'électrolyte en milieu phosphate : 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

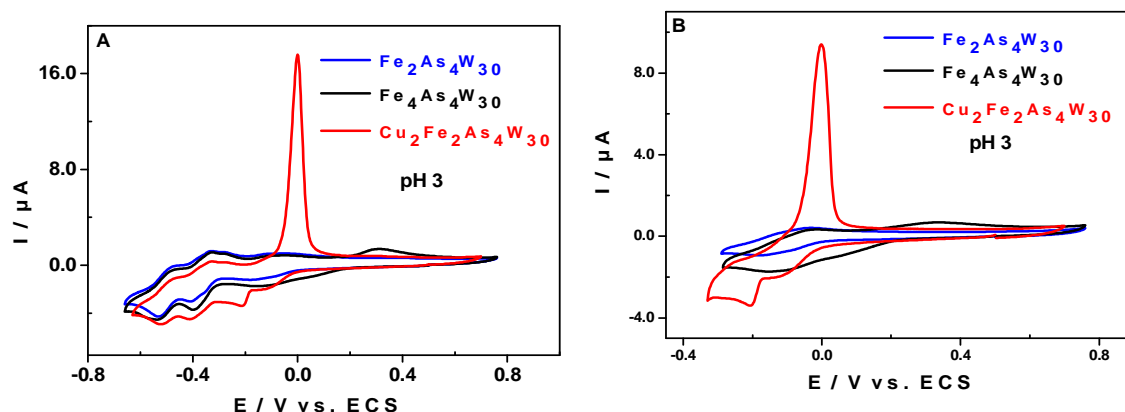


Figure A2-1. CVs de $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (bleu), $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (noir) et $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 3. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . (A) balayage des potentiels étendu jusqu'à la deuxième vague de réduction des centres W. (B) balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe et Cu.

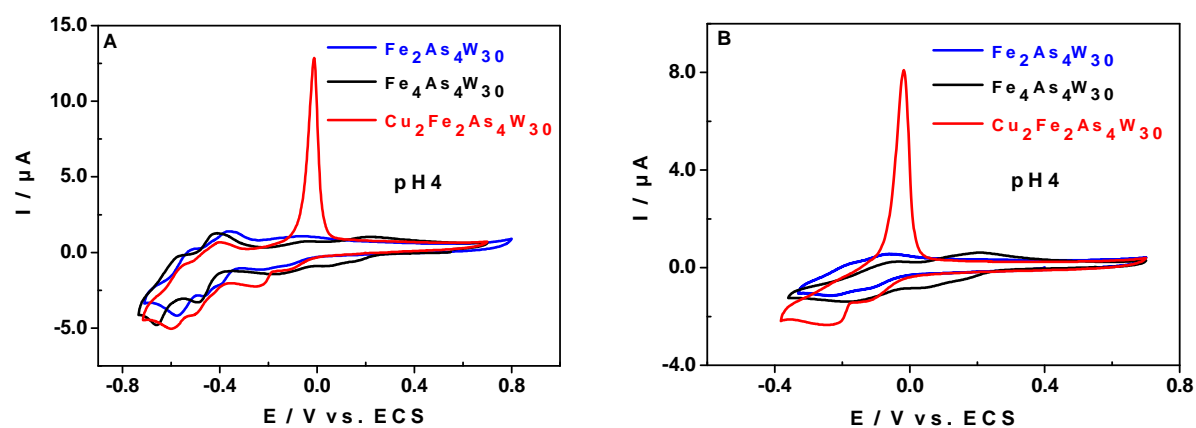


Figure A2-2. CVs de $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (bleu), $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (noir) et $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 4. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . (A) balayage des potentiels étendu jusqu'à la deuxième vague de réduction des centres W. (B) balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe et Cu.

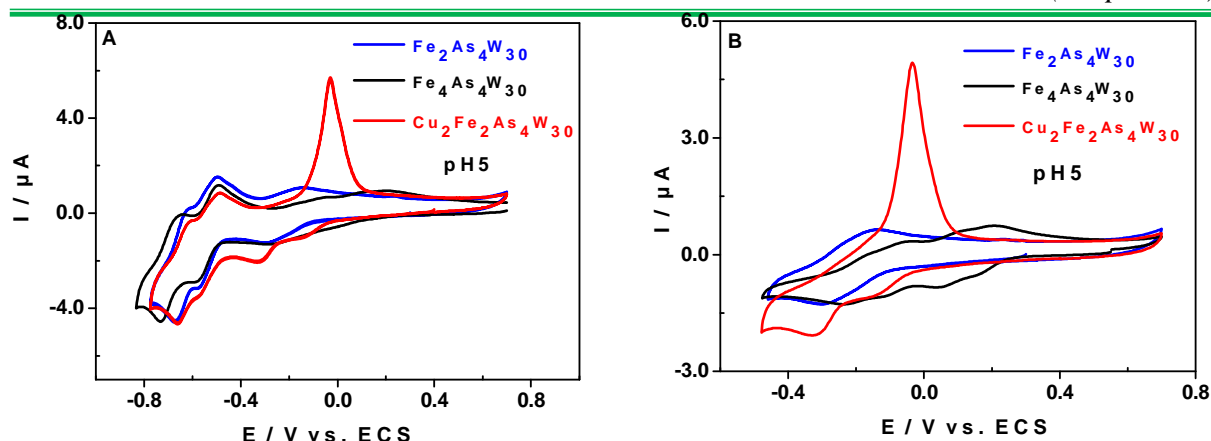


Figure A2-3. CVs de $[(\text{NaOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (bleu), $[(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$ (noir) et $[(\text{CuOH})_2\text{Fe}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 5. Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . (A) Balayage des potentiels étendu jusqu'à la deuxième vague de réduction des centres W. (B) Balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe et Cu.

Tableau A2-1. Valeurs des potentiels de pic de réduction, E_{pc} , des différents POMs telles que relevées sur les CVs obtenus dans 0,4 M $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 2, 3, 4 et 5, à la vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} sur électrode de carbone vitreux. Ces valeurs sont données en volt (V) par rapport à l'électrode de référence ECS.

pH 2				
	$E_{\text{pc}}(\text{Fe})^{\text{a}}$	$E_{\text{pc}}(\text{Cu})$	$E_{\text{pc1}}(\text{W})^{\text{b}}$	$E_{\text{pc2}}(\text{W})$
Fe_2As_4	-0,067	-	-0,319	-0,460
Fe_4As_4	-0,070	-	-0,305	-0,443
$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{As}_4$	-0,065	-0,197	-0,323	-0,460
^a Dans les 3 cas, tous les centres Fe^{III} sont réduits en une seule étape. ^b Les deux premières étapes de réduction des centres W^{VI} fusionnent en une étape.				

pH 3								
	$E_{\text{pc1}}(\text{Fe})$	$E_{\text{pc2}}(\text{Fe})$	$E_{\text{pc1}}(\text{Fe})$	$E_{\text{pc2}}(\text{Fe})$	$E_{\text{pc}}(\text{Cu})$	$E_{\text{pc1}}(\text{W})$	$E_{\text{pc2}}(\text{W})$	$E_{\text{pc3}}(\text{W})$
Fe_2As_4	- 0,075	- 0,161	-	-	-	-0,351	-0,404	-0,532
Fe_4As_4	0,163	0,060	-0,078	-0,156	-	-0,348 ^a	-0,397	-0,538
$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{As}_4$		-0,080 ^b			-0,203	-0,365 ^a	-0,410	-0,525

^a Epaulement sur la vague principale. ^b Les deux Fe^{III} se réduisent en une seule étape.

pH 4								
	$E_{pc1}(Fe)$	$E_{pc2}(Fe)$	$E_{pc1}(Fe)$	$E_{pc2}(Fe)$	$E_{pc}(Cu)$	$E_{pc1}(W)$	$E_{pc2}(W)$	$E_{pc3}(W)$
Fe_2As_4	-0,114	-0,229	-	-	-	-0,391	-0,460	-0,576
Fe_4As_4	0,156	0,051	-0,109	-0,175	-	-0,439 ^a	-0,489	-0,660
$Cu_2Fe_2As_4$		-0,119 ^b			-0,251	-0,424	-0,495	-0,598
^a Epaulement sur la vague principale. ^b Les deux Fe^{III} se réduisent en une seule étape.								
pH 5								
	$E_{pc1}(Fe)$	$E_{pc2}(Fe)$	$E_{pc1}(Fe)$	$E_{pc2}(Fe)$	$E_{pc}(Cu)$	$E_{pc1}(W)$	$E_{pc2}(W)$	$E_{pc3}(W)$
Fe_2As_4	-0,114	-0,229	-	-	-	-0,582 ^a		-0,673
Fe_4As_4	0,157	0,043	-0,105	-0,238	-	-0,576 ^a		-0,660
$Cu_2Fe_2As_4$		-0,149 ^b			-0,321	-0,519 ^c	-0,574	-0,662
^a Les deux premières étapes de réduction des centres W^{VI} fusionnent en une étape. ^b Les deux Fe^{III} se réduisent en une seule étape. ^c Epaulement sur la vague principale.								

A2-2. Comparaison des efficacités des trois POMs en présence des ions NO_2^- en fonction du pH.

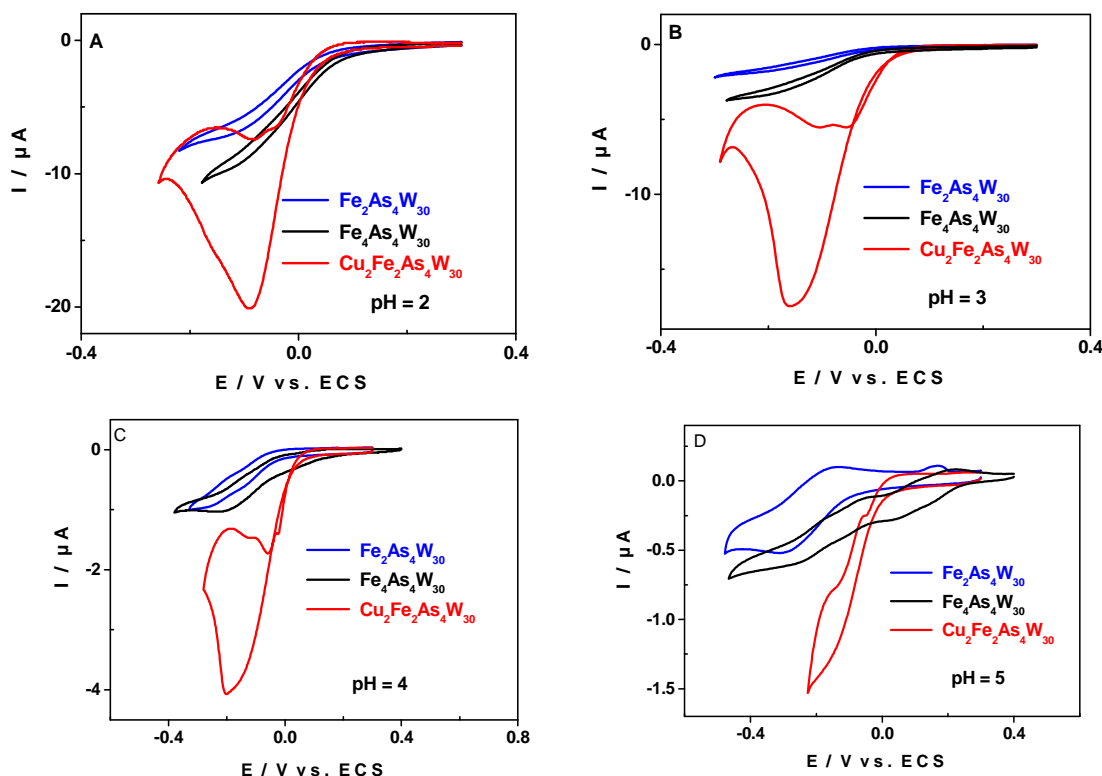


Figure A2-4. CVs de $[(NaOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (bleu), $[(FeOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$ (noir) et $[(CuOH)_2Fe_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ (rouge) dans 0,4 M $LiH_2PO_4 + H_3PO_4$, en présence de NO_2^- 10 mM. Les valeurs du pH sont : (A) 2 ; (B) 3 ; (C) 4 ; (D) 5. Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 $mV s^{-1}$. Balayage des potentiels restreint aux vagues de réduction des centres Fe^{III} et Cu^{II} .

Chapitre IV : POMOFs pour la réduction électro-catalytique des protons (H^+)



Résumé

Dans ce chapitre nous avons caractérisé par électrochimie et exploré les propriétés électrocatalytiques de matériaux de type POMOFs (PolyOxoMetalates connected with Organic Frameworks), notamment par rapport à la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène, R.E.H.. Les cinq nouveaux matériaux sélectionnés dans le cadre de cette étude sont constitués par la même brique de type Keggin $\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$ associée à des ligands organiques différents. Il s'agit des composés :

- $(\text{TBA})_6\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{37}(\text{OH})_3\text{Zn}_4\}_2[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon_2(\text{biphen})_3$)
- $(\text{TBA})_2\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4\}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]_3[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4]_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$),
- $(\text{TBA})_3\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4\}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]_2[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$),
- $(\text{TBA})_{7/3}\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4\}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]_{8/3}[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4]_{2/3}$ ($\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$)
- $(\text{TBA})_3\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4\}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]_2[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$)

La nature du ligand organique et le mode de connexion au fragment Keggin, $\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$, vont donner naissance à des réseaux moléculaires 0D, 1D, 2D ou 3D. Nous avons montré que leur performance électro-catalytique était principalement due à la présence de l'unité Keggin $\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$. L'électrode à pâte de carbone modifiée par le POMOF $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ présente les meilleures performances électrocatalytiques vis-à-vis de la R.E.H.. De plus, ce composé est stable et maintient ces performances électrocatalytiques dans la plage de pH comprise entre 1 et 5.

Sommaire chapitre IV

I- Contexte	127
II- Présentation des POMOFs étudiés	129
II-1. Présentation de la brique $\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$	129
II-2. Différents ligands utilisés	130
II-3. Structures des POMOFs étudiés	131
II-3.1. Composé $(\text{TBA})_6\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{37}(\text{OH})_3\text{Zn}_4\}_2[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon_2(\text{biphen})_3$)	131
II-3.2. Composé $(\text{TBA})_2\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4\}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]_3[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4]_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$)	132
II-3.3. Composé $(\text{TBA})_3\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4\}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]_2[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$)	132
II-3.4. Composé $(\text{TBA})_3\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4\}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]_2[\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6]_{2/3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$)	133
II-3.5. Composé $(\text{TBA})_{7/3}\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4\}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]_{8/3}[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4]_{2/3}$ ($\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$)	134
II-3.6. Récapitulatif des composés étudiés	134
III- Etudes électrochimiques des nouveaux POMOFs et application à la réduction électro-catalytique des protons	135
III-1. Comportements électrochimiques des POMOFs	135
III-1.1. Comportements à pH 1	135
III-1.2. Influence du pH sur le comportement électrochimique	137
III-2. Applications électro-catalytique des POMOFs pour la réduction des protons	139
Conclusion	145
Références bibliographiques	146
Liste des tableaux	148
Liste des figures	148
Annexe 3	150

I- Contexte

Dans les années 70, face à la crise pétrolière, la politique économique s'est orientée vers la recherche de nouvelles sources d'énergie. Dans ce cadre, le dihydrogène (H_2) est alors apparu comme un combustible très intéressant de par son fort pouvoir calorifique (120 MJ.kg^{-1} contre $45,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$ pour le pétrole).¹ 95% de la production mondiale actuelle du H_2 est issue de procédés industriels de vapo-reformage, qui utilise principalement des matières premières d'origine fossile (gaz naturel, hydrocarbures liquides et charbon) et produit des gaz à effet de serre (CO , CO_2).²

L'utilisation intensive des méthodes électrochimiques est encore limitée par les coûts énergétiques importants, dus généralement à de fortes surtensions nécessaires pour la réduction des ions H^+ en H_2 .³ L'abaissement de surtensions est donc devenu un problème majeur en électrochimie. Jusqu'à présent, la minimisation des pertes d'énergie sur une surface métallique ou semi-conductrice a souvent requis l'utilisation de métaux nobles à l'instar du platine. En aval, la substitution de ces matériaux onéreux par des complexes organiques et inorganiques à base de métaux représente donc un enjeu dans le domaine de la production de l'hydrogène. Parmi les différentes familles de composés étudiées, les POMs sont apparus à partir de 1985 comme potentiellement intéressants pour la modification d'électrodes pour la réaction de réduction des protons en milieu acide.^{4,5} Depuis lors, plusieurs travaux se sont orientés vers la réduction électro-catalytique et même photo-électro-catalytique des protons en utilisant des catalyseurs à base de POMs.⁶⁻²⁶

Dans l'optique d'exalter les propriétés des POMs, plusieurs groupes se sont orientés vers la synthèse de polymères de coordination de type MOF (Metal Organic Framework) incorporant des motifs polyoxométallates, appelés POMOFs.^{27,28} L'idée directrice est d'allier les propriétés bien connues des MOFs (porosité, par exemple) aux propriétés intrinsèques des POMs (catalyseurs multi-électroniques...). C'est ainsi qu'en 2011 notre groupe a montré, en collaboration avec l'équipe Solides Moléculaires de l'Institut Lavoisier de Versailles, que le POMOF tridimensionnel (3D) $(TBA)_3[PMo_{12}O_{36}(OH)_4Zn_4(trim)_{4/3}]$ (en abrégé **$\epsilon(trim)_{4/3}$** où **trim** est le trimésate ou 1,3,5-benzènetricarboxylate),¹² présentait une activité remarquable vis-à-vis de la réduction électro-catalytique des ions H^+ en milieu acide. Ces travaux ont permis:

- d'identifier le gaz formé (H_2) et de montrer qu'il est produit avec un TOF (« Turnover Frequency » en anglais) de $1,2 \times 10^5$ après 5 heures à pH 1 ;

- de prouver que l'électrode modifiée avec ce POMOF est plus active que le platine avec un déplacement anodique de 260 mV (potentiel de début effectif de la R.E.H. ou E_{onset}) ;
- de montrer que l'absence d'une grande porosité dans ce matériau et que le fait que les molécules de POMs soient connectées via des ligands non conjugués (en l'occurrence, les ligands trim (1,3,5-benzènetricarboxylate)) n'avait pas une influence sur les propriétés électro-catalytiques exceptionnelles du matériau.

Sachant que ce POMOF a une structure tridimensionnelle (3D), nous nous sommes posés la question de savoir si d'autres composés basés sur la même brique $\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$, mais des réseaux de plus faibles dimensionnalités (1D ou 2D), pouvaient présenter aussi de propriétés intéressantes vis-à-vis de la réduction des ions H^+ . En d'autres termes, les propriétés observées sont-elles reliées au caractère 3D de la structure ? Une méthode d'obtention des analogues de ce composé de dimensionnalités inférieures est d'utiliser un mélange de deux ligands, l'un devant servir comme agent « bloquant » (limite la croissance dans une direction donnée). D'ailleurs, plusieurs exemples de MOFs utilisant un mélange de ligands ont déjà été décrits dans la littérature.^{29,30}

L'objectif de ce chapitre est donc de présenter les résultats de la réduction électro-catalytique des protons obtenus avec les matériaux basés sur la brique $\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$ mais de dimensionnalités différentes (moléculaire ou 0D, réseaux 1D, 2D ou 3D). Les combinaisons variées des ligands di- ou tri- carboxylates et de benzimidazole ont été considérées. Le benzimidazole a été utilisé comme ligand « bloquant » dans la mesure où il peut agir comme ligand terminal lorsqu'il est monoprotoné.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes limités aux études électrochimiques des matériaux synthétisés par le groupe Solides Moléculaires de l'Institut Lavoisier de Versailles. C'est pour cette raison que nous nous focalisons principalement dans ce chapitre sur la présentation des POMOFs utilisés, leurs caractérisations électrochimiques et leurs applications électro-catalytiques pour la réduction des ions H^+ en H_2 . La synthèse chimique de ces composés ne fait donc pas l'objet de ce chapitre. Précisons enfin que nous avons utilisé la voltamétrie cyclique pour comparer leurs performances électro-catalytiques. La production en grande quantité de H_2 par coulométrie à potentiel contrôlé pour pouvoir évaluer des paramètres quantitatifs tels que le rendement faradique et le TOF, est encore en cours d'expérimentation dans notre laboratoire.

II-Présentation des POMOFs étudiés

Dans cette section, nous présentons quelques détails structuraux sur les composés étudiés.

II-1. Présentation de la brique $\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$

Seuls très peu de composés hybrides de type POMOF possèdent un réseau tridimensionnel. C'est pour cette raison que l'équipe Solide Moléculaire de Versailles privilégie depuis quelques années une brique inorganique spécifique pour la synthèse de POMOFs, l'isomère ϵ -Keggin à valence mixte coiffé par quatre atomes métalliques M ($M = \text{Zn}^{\text{II}}$ ou La^{III}) de formule $\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{40-x}(\text{OH})_x\text{M}_4\}$ ($x = 0-5$). La figure IV-1 ci-dessous présente le schéma de cette brique dans le cas où $M = \text{Zn}^{\text{II}}$.³¹

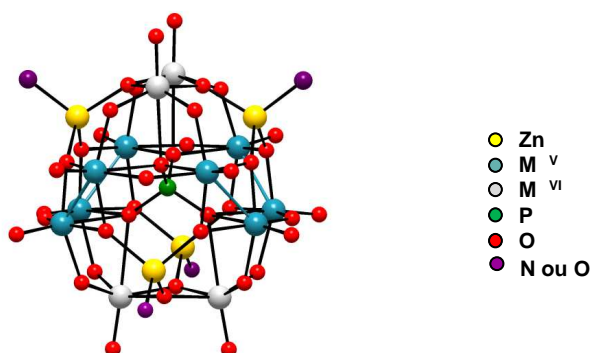


Figure IV-1. Forme éclatée de la structure de la brique $\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$. Sphères jaunes : Zn^{II} ; sphère bleues : Mo^V ; sphères blanches : Mo^{VI} ; sphères vertes : P; sphères rouge : O; sphères violettes : O ou N, reliés aux centres Zn^{II} .

L'intérêt de cette molécule réside dans le fait qu'elle peut être assimilée à un tétraèdre géant où l'atome de phosphore se situe au centre et les quatre ions Zn^{II} aux sommets, générant préférentiellement des assemblages bi ou tridimensionnels. De plus, il a été montré que cet isomère correspond à l'isomère de Keggin le plus stable.^{31,32} L'importante charge négative du POM réduit $\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{40}\}$ est compensée par l'adsorption en surface de quatre centres métalliques, ainsi que par des protons sur les atomes d'oxygène pontants. Les centres Zn^{II} positionnés aux sommets du tétraèdre possèdent des molécules d'eau qui sont suffisamment labiles pour permettre leur substitution par des ligands organiques.³¹

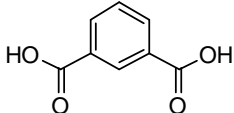
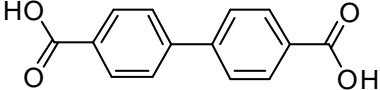
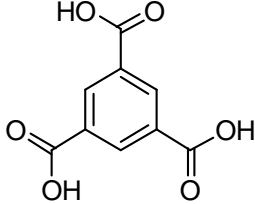
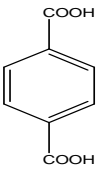
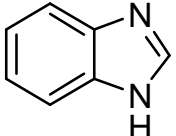
II-2. Différents ligands utilisés

Plusieurs ligands ont donc été utilisés pour l'obtention des POMOFs utilisés dans ce travail. Il s'agit des ligands suivants :

- l'isophtalate (isop) ;
- le biphenyl-4,4'-dicarboxylate (biphen) ;
- le 1,3,5-benzènetricarboxylate ou trimésate (trim) ;
- 1,4-benzènedicarboxylate (bdc) ;
- le benzimidazole (bim).

On va donc distinguer quatre ligands carboxylates (**isop**, **biphen**, **trim**, **bdc**) et un ligand aminé (**bim**). Les différentes structures de ces ligands sont regroupées dans le tableau IV-1 ci-dessous :

Tableau IV-1. Structures et abréviations des différents ligands utilisés dans ce travail.

Ligands	Abréviations	Structures
isophtalate	isop	
biphenyl-4,4'-dicarboxylate	biphen	
1, 3,5-benzènetricarboxylate ou trimésate	trim	
1,4-benzènedicarboxylate	bdc	
benzimidazole	bim	

II-3. Structures des POMOFs étudiés

II-3.1. Composé $(TBA)_6\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{37}(\text{OH})_3\text{Zn}_4\}_2[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon_2(\text{biphen})_3$)

Il s'agit d'une espèce tridimensionnelle obtenue à partir du ligand biphenyl-4,4'-dicarboxylate. Ce composé de formule $(TBA)_6\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{37}(\text{OH})_3\text{Zn}_4\}_2[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et noté $\epsilon_2(\text{biphen})_3$, peut être schématisé comme l'assemblage de deux réseaux de motifs $\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{37}(\text{OH})_3\text{Zn}_4\}_2$ interpénétrés et connectés par des ligands **biphen** monodentates (figure IV-2a). Ce système ne présente de ce fait que peu d'espace résiduel (figure IV-2b). Le volume interstitiel est comblé par les contre-ions tetrabutylammonium (TBA^+).

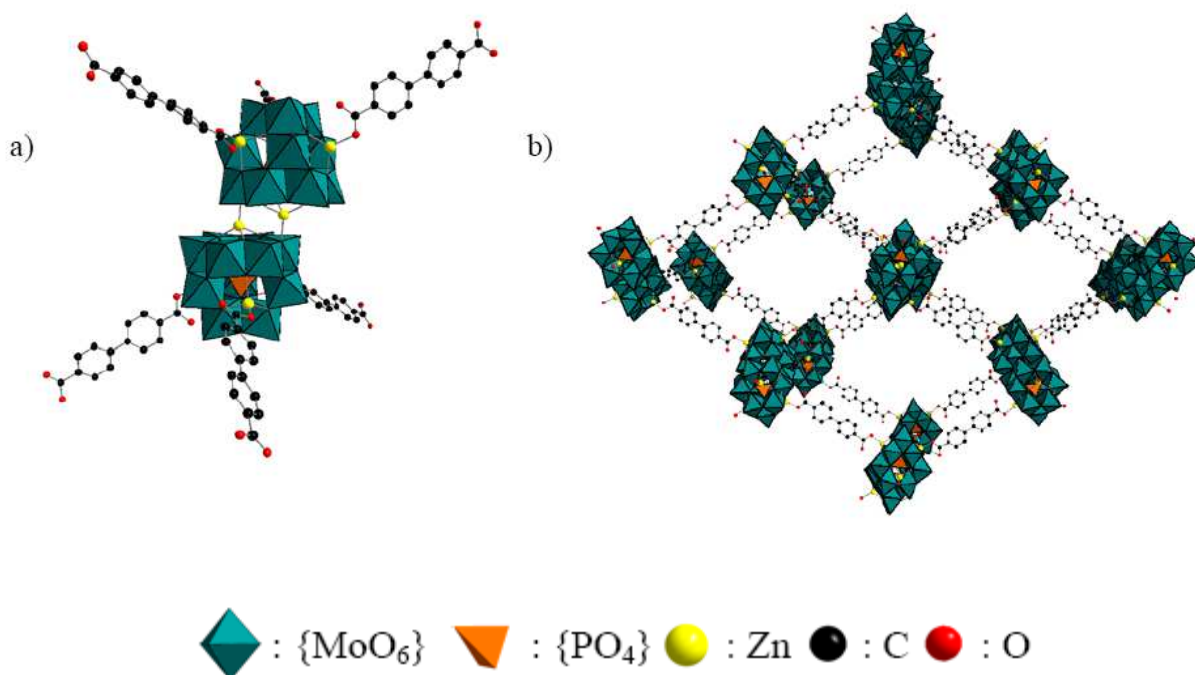


Figure IV-2. Représentation semi-polyédrique : a) du motif élémentaire $\{\epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{37}(\text{OH})_3\text{Zn}_4\}_2$ présent dans la structure ; b) de l'arrangement tridimensionnel de $\epsilon_2(\text{biphen})_3$.³¹

II-3.2. Composé $(TBA)_2 \{ \epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4 \} [C_7H_6N_2]_3 [C_{14}H_8O_4]_{1/2} \cdot H_2O$ ($\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$)

Il s'agit d'un composé contenant un mélange des ligands dicarboxylates et diamines. Il a pour formule $(TBA)_2 \{ \epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4 \} [C_7H_6N_2]_3 [C_{14}H_8O_4]_{1/2} \cdot H_2O$. Dans cette étude, il sera noté $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$. Ce composé est en fait un dimère constitué de deux motifs $\{ \epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4 \}$ liés entre eux par un ligand **biphen** monodentate. Les six autres ions Zn^{II} sont, quant à eux, connectés à six ligands **bim** dont le second azote est protoné, empêchant la formation d'un système étendu. Ce composé est représenté dans la figure IV-3 ci-dessous :

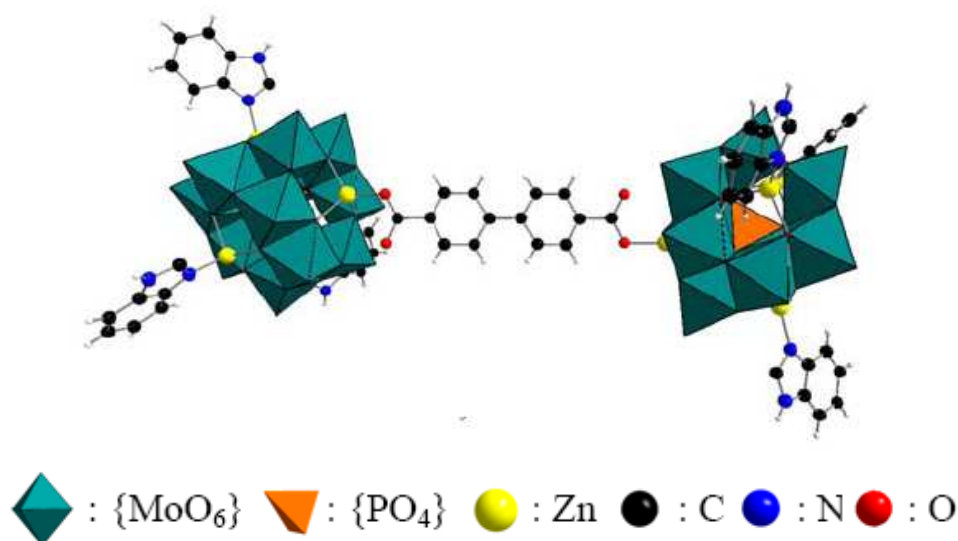


Figure IV-3. Représentation semi-polyédrique du composé de $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$.³¹

II-3.3. Composé $(TBA)_3 \{ \epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4 \} [C_7H_6N_2]_2 [C_8H_4O_4] \cdot 6H_2O$ ($\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$)

Le composé de formule $(TBA)_3 \{ \epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4 \} [C_7H_6N_2]_2 [C_8H_4O_4] \cdot 6H_2O$ est monodimensionnel et sera noté $\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$. Cette chaîne correspond à une succession de motifs $\{ \epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4 \}$, où chacun de ces motifs est connecté à deux ligands **bim**. Le second azote du ligand **bim** est protoné et empêche la connexion aux autres espèces $\{ \epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4 \}$. Ces motifs $\{ \epsilon\text{-PMo}^V_8\text{Mo}^{VI}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4 \}$ sont connectés entre eux par l'intermédiaire de ligands **isop** monodentates, donnant ainsi au composé son caractère 1D. Des liaisons hydrogène participent à la cohésion des chaînes. Sa structure est représentée à la figure IV-4 ci-dessous :

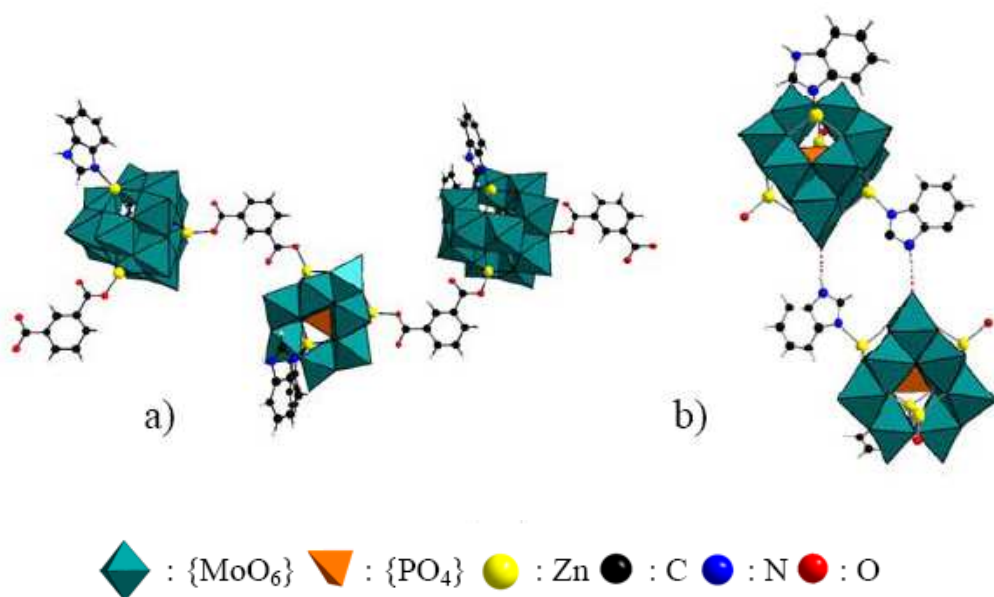


Figure IV-4. a) Représentation semi-polyédrique de l'espèce $\epsilon(bim)_2(isop)$; b) liaison hydrogène (pointillés rouges) entre deux chaînes différentes. ³¹

II-3.4. Composé $(TBA)_3\{\epsilon-PMo^V_8Mo^{VI}_4O_{38}(OH)_2Zn_4\}[C_7H_6N_2]_2[C_9H_3O_6]_{2/3}\cdot 6H_2O$ ($\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}$)

Ce composé est noté $\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}$ et sa structure est présentée dans la figure IV-5 ci-dessous :

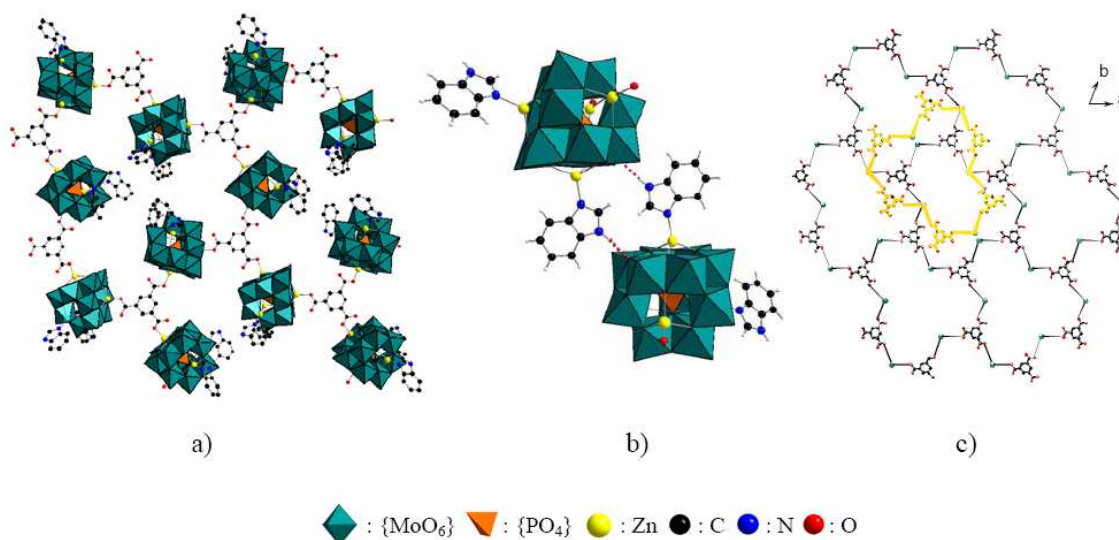


Figure IV-5. a) Représentation semi-polyédrique de l'espèce $\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}$; b) liaison hydrogène (pointillés rouges) entre deux motifs ϵZn ; c) représentation schématique de deux plans adjacents (le POM est symbolisé par son atome de P central). ³¹

Ce composé contient un mélange de ligands **bim** et **trim**. Il est bidimensionnel et a pour formule $(TBA)_3 \{ \epsilon\text{-P}Mo^V_8 Mo^VI_4 O_{38} (OH)_2 Zn_4 \} [C_7H_6N_2]_2 [C_9H_3O_6]_{2/3} \cdot 6H_2O$. Un ligand **trim** est connecté à trois unités $\{ \epsilon\text{-P}Mo^V_8 Mo^VI_4 O_{38} (OH)_2 Zn_4 \}$ selon un mode de coordination monodentate pour chaque groupement carboxylate, chaque POM étant lié à deux ligands **trim** par l'intermédiaire de liaisons Zn-O-C, formant un plan. Les deux derniers ions Zn^{II} sont connectés à deux ligands **bim** protonés (Figure IV-5a). Le plan adjacent est décalé par rapport au premier et interagit avec celui-ci via des liaisons hydrogène entre les protons portés par les groupements **bim** et des oxygènes terminaux d'un POM (figures IV-5b et c).

II-3.5. Composé $(TBA)_{7/3} \{ \epsilon\text{-P}Mo^V_8 Mo^VI_4 O_{38} (OH)_2 Zn_4 \} [C_7H_6N_2]_{8/3} [C_8H_4O_4]_{2/3}$ ($\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$)

La structure du composé $(TBA)_{7/3} \{ \epsilon\text{-P}Mo^V_8 Mo^VI_4 O_{38} (OH)_2 Zn_4 \} [C_7H_6N_2]_{8/3} [C_8H_4O_4]_{2/3}$, en abrégé ($\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$), n'a pas pu être déterminée. En effet, contrairement aux quatre précédents composés, les cristaux de ($\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$) n'ont pas pu être isolés. Pour ce composé, un modèle structural a été proposé.

II-3.6. Récapitulatif des composés étudiés

Le tableau IV-2 ci-dessous récapitule les structures et les abréviations des composés étudiés.

Tableau IV-2. Structures des différents POMOFs utilisés dans ce travail.

POMOFs	Structure
$\epsilon_2(\text{biphen})_3$	Structure 3D, 2 réseaux interpénétrés, entité POM dimérisée
$\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$	Structure 0D (moléculaire, type « haltère »)
$\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$	Structure 1D (chaînes en zig zag)
$\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$	Structure 1D (chaînes en zig zag comme dans $\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$)
$\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$	Structure 2D

En résumé, les structures des composés étudiés vont de l'échelle moléculaire aux dimensionnalités 1D, 2D et 3D.

III- Etudes électrochimiques des nouveaux POMOFs et application à la réduction électro-catalytique des protons

Les cinq POMOFs étudiés ici sont insolubles dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Nous avons donc décidé de procéder à leur étude à l'état solide. Notre choix s'est porté vers l'électrode à pâte de carbone (EPC) qui est largement utilisé comme matrice pour l'étude des composés hybrides insolubles dans l'eau. Ce type d'électrode présente l'avantage d'avoir une surface facilement renouvelable par une élimination simple de la pâte contiguë à la solution. En plus de son mode de fabrication simple, elle présente une bonne stabilité et les résultats obtenus sont généralement reproductibles. Le mode de préparation des EPC est décrit en annexe à ce chapitre (voir A3-1).

III-1. Comportements électrochimiques des POMOFs

III-1.1. Comportements à pH 1

Pour des raisons de comparaison avec le composé de référence $\epsilon(\text{trim})_{4/3}$, précédemment publié,¹² nous avons choisi comme milieu d'étude dans un premier temps l'électrolyte 1 M LiCl + HCl pH 1.

Les CVs du composé $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ enregistrés avec une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} sont présentés à la figure IV-6 ci-dessous :

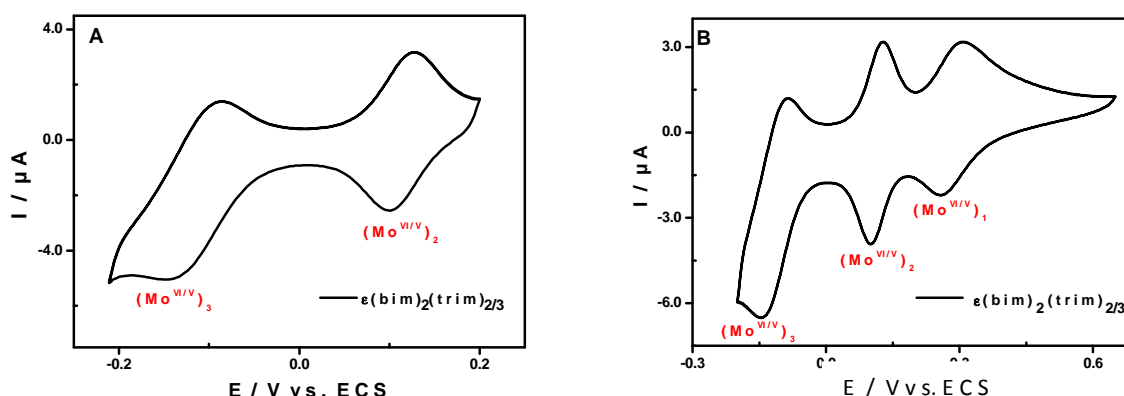


Figure IV-6. Réponses électrochimique de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ /EPC obtenue en milieu 1 M LiCl + HCl / pH 1. Vitesse de balayage: 100 mV s^{-1} . Electrode de référence: ECS. (A) Plage de potentiel limitée aux deux derniers processus redox $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_2$ et $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_3$. (B) plage comprenant tous les processus redox $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_1$, $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_2$ et $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_3$ mis en jeu.

De l'analyse de cette figure il ressort que le CV de ce POMOF présente trois processus redox bien distincts les uns des autres. Pour la plage de potentiels comprise entre +0,20 V et -0,22 V par rapport à ECS, deux vagues redox réversibles (figure IV-6A), attribuées à la réduction des centres molybdiques Mo^{VI} du fragment $\{\epsilon\text{-PMo}_8^V Mo_4^{VI} O_{38} (OH)_2 Zn_4\}$, sont observées.³³ Ces vagues sont notés ici $(Mo^{VI/V})_2$ et $(Mo^{VI/V})_3$. Lorsqu'on étend le balayage des potentiels vers des valeurs plus positives, jusqu'à +0,50 V (figure IV-6B), on observe l'apparition d'une nouvelle vague de redox localisée aux environs de +0,24 V par rapport à ECS (valeur du potentiel standard apparent E^0 de la vague redox en question). Cette vague redox est attribuée à l'oxydation des centres Mo^V ³³ et est notée ici $(Mo^{V/V})_1$. Précisons aussi que tous les processus redox correspondent à des vagues bi-électroniques chacune.³³ Dans l'optique de vérifier que le POMOF était bien immobilisé dans la pâte de carbone, nous avons enregistré les réponses électrochimiques de l'électrode $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{EPC}$ en fonction de la vitesse de balayage (figure IV-7A). La bonne linéarité obtenue entre les courants de pic et la vitesse de balayage confirme effectivement que ce composé est bien immobilisé à l'électrode (figure IV-7B).

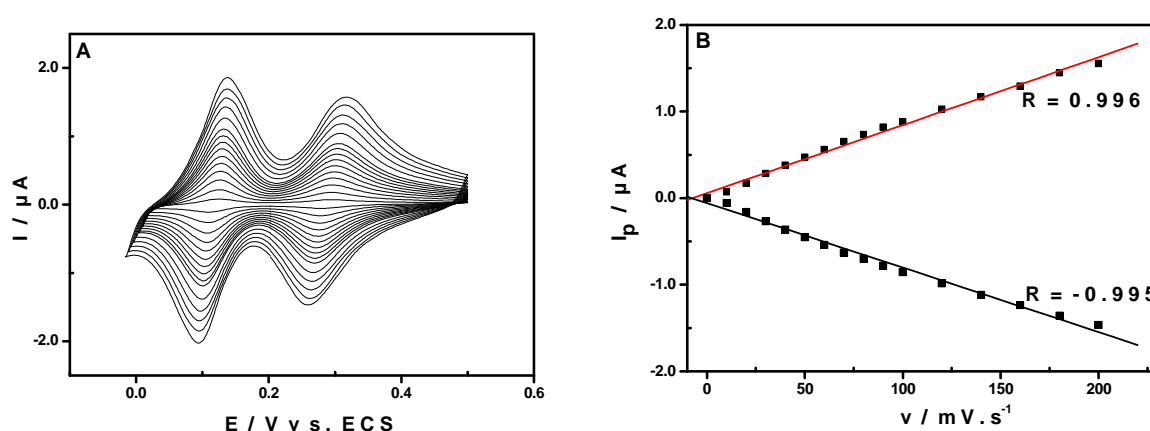


Figure IV-7. (A) CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{EPC}$ en fonction de la vitesse de balayage obtenus en milieu 1 M LiCl + HCl / pH 1. Electrode de référence: ECS. (B) Variations des courants de pics anodiques (rouge) et cathodiques (noir) du second processus redox $(Mo^{VI/V})_2$ en fonction de la vitesse de balayage.

Les quatre autres composés ($\epsilon_2(\text{biphen})_3$, $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$, $\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$ et $\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$) ont aussi été caractérisés par voltamétrie cyclique à pH 1. La comparaison des différents CVs obtenus (voir figure IV-8) montre que ces composés ont globalement le même comportement électrochimique que $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$. En effet, l'allure général des CVs est la même pour tous les composés, et les vagues de réduction ou d'oxydation enregistrées

sont localisées sensiblement aux mêmes potentiels ou à des potentiels proches (voir table A3-1 en annexe). La seule différence majeure entre ces composés est observée au niveau de la réversibilité du processus redox le plus cathodique ($Mo^{VI/V}$)₃ (figures IV-6 et 8). A titre d'exemple, ce système ($Mo^{VI/V}$)₃ apparaît moins réversible avec le POMOF $\epsilon(bim)_{8/3}(bdc)_{2/3}$ que avec les POMOFs $\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}$, $\epsilon(bim)_3(biphen)_{1/2}$ et $\epsilon_2(biphen)_3$. Nous montrerons plus tard que cette faible réversibilité chimique est associée à la réduction des protons au niveau du système ($Mo^{VI/V}$)₃.

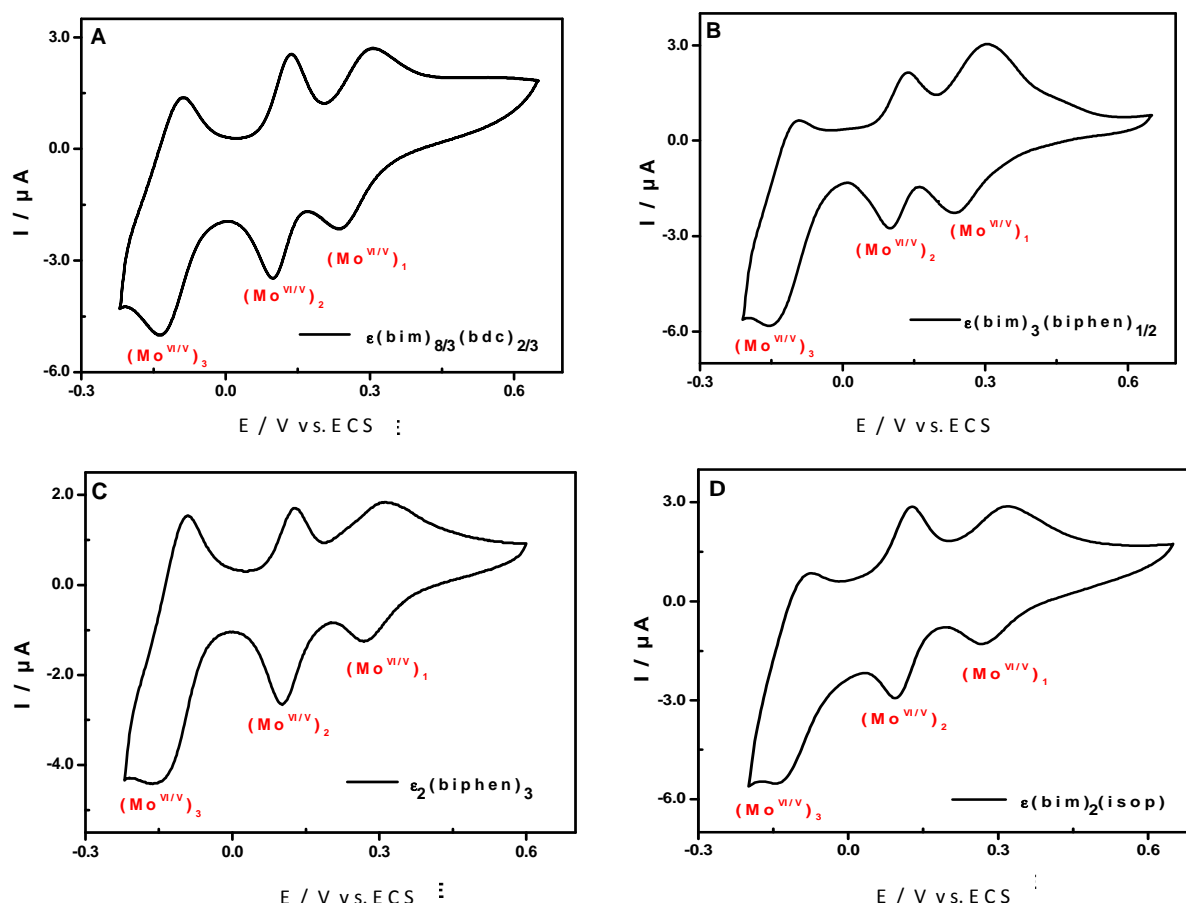


Figure IV-8. CVs des POMOFs (A) $\epsilon(bim)_{8/3}(bdc)_{2/3}$, (B) $\epsilon(bim)_3(biphen)_{1/2}$, (C) $\epsilon_2(biphen)_3$, (D) $\epsilon(bim)_2(isop)$, en milieu 1 M LiCl + HCl / pH 1. Vitesse de balayage : 100 mV.s^{-1} . Electrode de référence : ECS.

III-1.2. Influence du pH sur le comportement électrochimique

Comme nous l'avons montré au chapitre III, le pH de la solution a une influence notable sur l'efficacité électro-catalytique des POMs. C'est pour cette raison que nous avons également étudié l'influence du pH sur le comportement électrochimique de ces POMOFs. Pour cette étude, le composé $\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}$ a une fois de plus été choisi comme modèle d'étude. La

figure IV-9A ci-dessous présente les CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ pour des pH compris entre 1 et 5. Pour des raisons de clarté, nous avons présenté sur cette figure seulement les deux derniers processus redox ($\text{Mo}^{\text{VI/V}}_2$ et $\text{Mo}^{\text{VI/V}}_3$) du POMOF. La première vague correspondant à l'oxydation réversible des centres Mo^{V} ($\text{Mo}^{\text{VI/V}}_1$), se comportant de la même façon. En bref, lorsqu'on passe à des valeurs de pH de plus en plus élevées, les différents processus redox de ces composés sont repoussés vers les potentiels plus négatifs tels qu'on pouvait s'y attendre (figure IV-9A), puisque la réduction (ou l'oxydation) des centres molybdiques dans les POMs met en jeu un transfert couplé électron/proton.³⁴

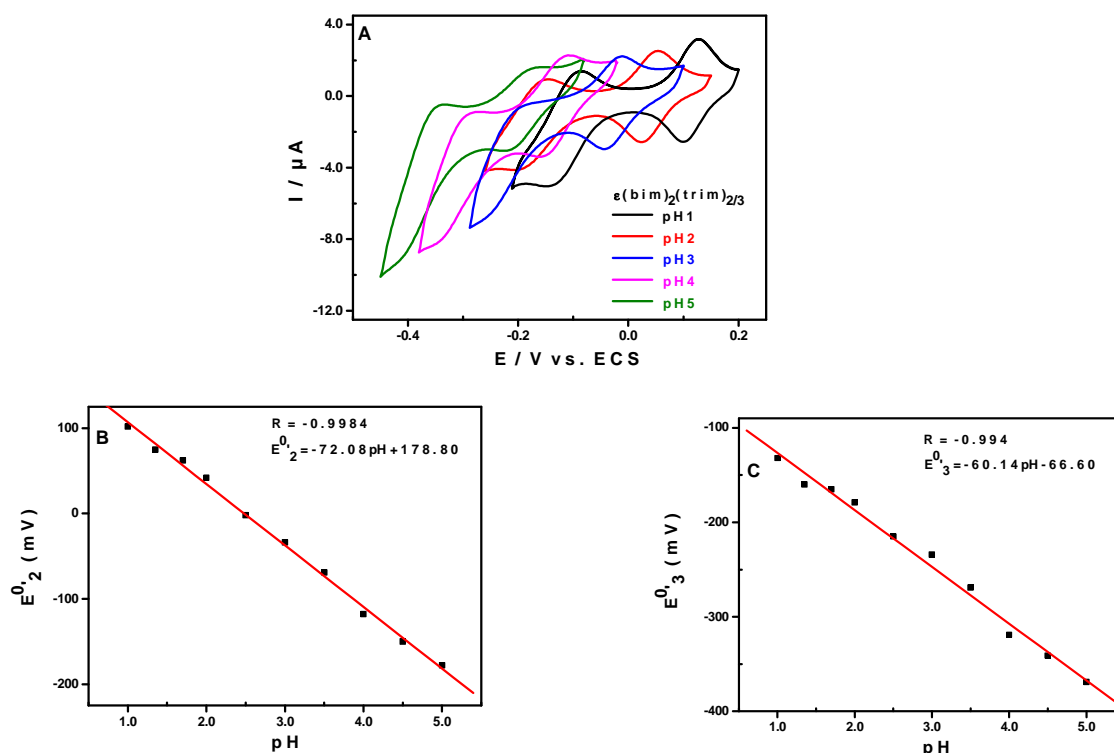


Figure IV-9. (A) CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{EPC}$ en fonction du pH restreint aux deux derniers processus redox du POMOF ($\text{Mo}^{\text{VI/V}}_2$ et $\text{Mo}^{\text{VI/V}}_3$). (B) et (C) : variations du potentiel standard apparent ($E^{0'}$) en fonction du pH pour les couples redox ($\text{Mo}^{\text{VI/V}}_2$ et $\text{Mo}^{\text{VI/V}}_3$), respectivement. Vitesse de balayage : 100 mV.s^{-1} . Electrode de référence: ECS.

Les tracés des potentiels standards apparents des couples $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_2$ et $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_3$ conduisent à des droites de pentes proches de 0,06 (figures IV-9B et C). On peut donc déduire que ces systèmes mettent en jeu un proton pour un électron échangé.

III-2. Applications électro-catalytique des POMOFs pour la réduction des protons

Lorsqu'on enregistre à nouveau les CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ à pH = 1, avec des vitesses de plus en plus faibles, on se rend compte que la vague redox la plus négative perd progressivement de sa réversibilité et se transforme en une vague irréversible pour des valeurs de vitesses de balayage inférieures à 50 mV.s^{-1} (voir figure IV-10 ci-dessous).

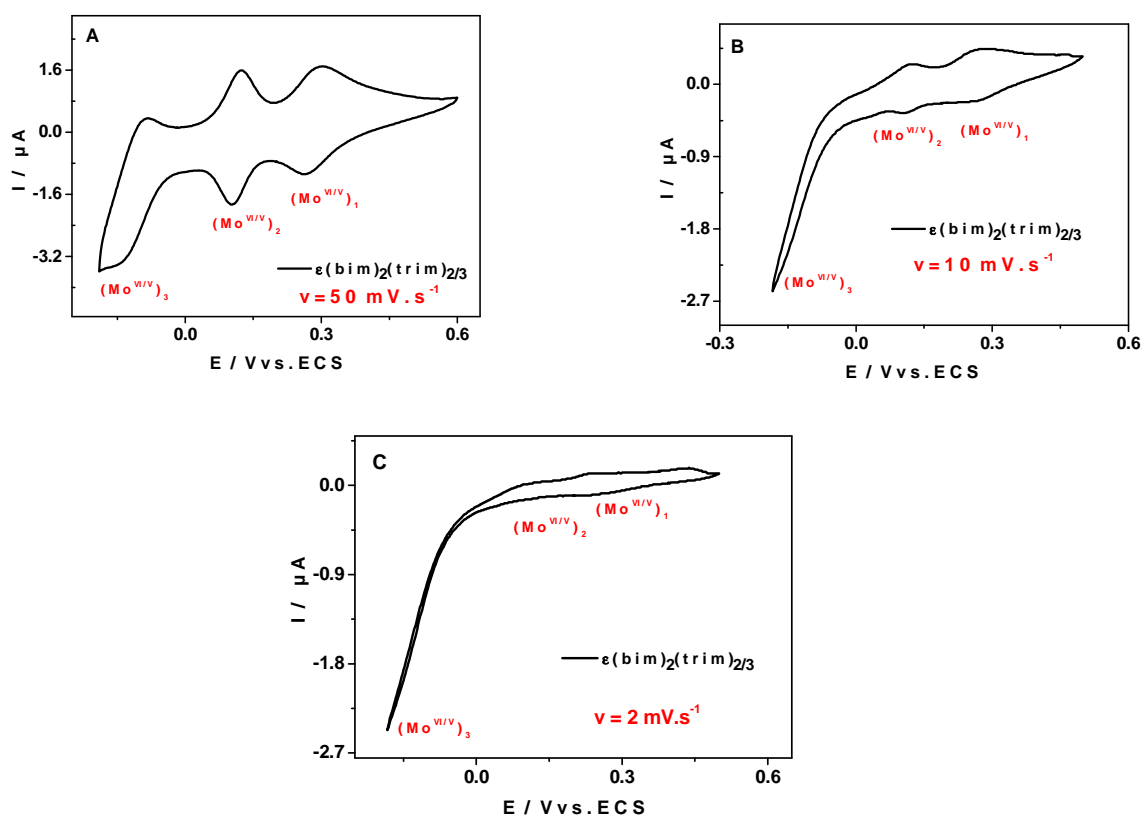


Figure IV-10. (A) CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{EPC}$ à différentes vitesses de balayage (A) $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; (B) $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$; (C) $v = 2 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus en milieu $1 \text{ M LiCl} + \text{HCl} / \text{pH } 1$. Electrode de référence: ECS.

En plus de la perte de réversibilité chimique du processus redox $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_3$, on remarque que les rapports $I_{\text{pc}3}/I_{\text{pc}1}$ et $I_{\text{pc}3}/I_{\text{pc}2}$ ($I_{\text{pc}n}$ avec $n = 1, 2$ ou 3 est le courant de pic de réduction de la $n^{\text{ième}}$ vague) passent d'une valeur d'environ 2,1 pour $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ à environ 25 pour $v = 2 \text{ mV.s}^{-1}$. Ces rapports sont calculés à toutes les vitesses en utilisant pour la troisième vague le potentiel de pic cathodique à 50 mV.s^{-1} ($-0,14 \text{ V}$). Cette augmentation drastique du courant de réduction de la troisième vague a été observée précédemment par notre équipe avec le POMOF $\epsilon(\text{trim})_{4/3}$ de structure 3D et avait été attribuée à la réaction de dégagement d'hydrogène (R.E.H.) après analyse du produit formé.¹² Dans la présente étude, nous avons

constaté que ce courant catalytique est fonction de la durée d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte (1 M LiCl + HCl) et du nombre de cycles de voltamétrie cyclique tracés (figure IV-11). A titre d'exemple, on mesure un courant cathodique de $-0,5 \mu A$ (à $-0,2 V$) directement après préparation de l'électrode $\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}/EPC$. Ce courant passe à $-2.5 \mu A$ si on laisse plonger l'électrode dans l'électrolyte pendant environ 12h. Ce résultat pouvait être obtenu plus rapidement en effectuant des balayages successifs avec l'électrode plongée en permanence dans l'électrolyte. Dans ce cas, on obtient une réponse stable après environ 3h. En effet, ces deux processus, immersion dans l'électrolyte et balayages successifs, favorisent l'intercalation des ions Li^+ dans la pâte de carbone et améliorent ainsi l'efficacité catalytique de l'électrode modifiée.³⁵ Comme nous le montrerons plus tard, les ions Li^+ participent au mécanisme électro-catalytique.

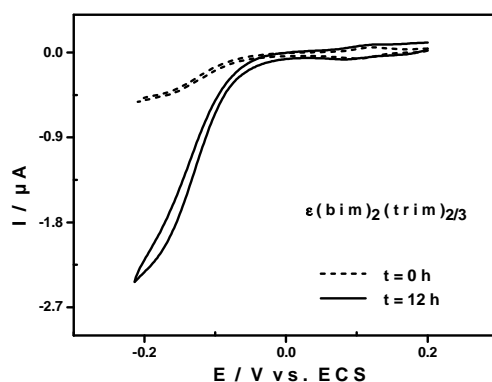


Figure IV-11. CVs de $\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}/CPE$ dans 1 M LiCl + HCl / pH 1. Vitesse de balayage : $2 mV.s^{-1}$. Électrode de référence : ECS. En pointillés le premier cycle et en trait plein le $n^{ième}$ cycle au bout de 12h d'immersion de l'électrode de travail dans le milieu. CVs restreint aux deux derniers processus redox du POMOF ($Mo^{VI/V}$)₂ et ($Mo^{VI/V}$)₃.

Cette augmentation du courant de la troisième vague de réduction ne saurait cependant pas être attribuée à une dégradation ou une décomposition du POM dans les milieux d'étude. En effet, aucune modification n'est observée sur les spectres IR (spectrophotométrie infrarouge) et DRX (diffraction de rayons X) sur poudre du POMOF étudié, après traitement de ce dernier pendant 48 heures dans les différentes solutions électrolytiques utilisées (voir figure A3-1 en annexe de ce chapitre), confirmant ainsi la stabilité du POMOF.

Le même comportement électro-catalytique vis-à-vis de la R.E.H. est observé avec les quatre autres POMOFs, l'efficacité catalytique variant cependant avec la nature du POMOF. Nous avons comparé sur les figures IV-12A et B les CVs et les courants catalytiques de tous les POMOFs étudiés ici à $v = 2 \text{ mV.s}^{-1}$ à $\text{pH} = 1$. Le potentiel de début effectif (E_{onset}) de la R.E.H. étant aussi un paramètre important pour évaluer les performances d'un catalyseur, nous avons regroupés dans le tableau IV-3 les valeurs des E_{onset} des cinq POMOFs. Pour des raisons de comparaison, cette valeur est aussi indiquée pour le platine qui est reconnu comme le meilleur matériau d'électrode pour la R.E.H..

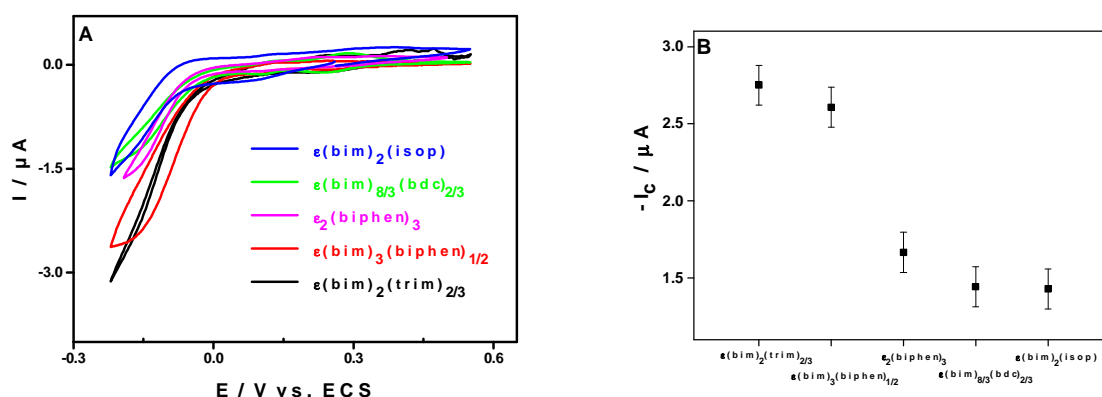


Figure IV-12. (A) Comparaison des CVs des cinq POMOFs/CPE enregistrés en milieu 1 M LiCl + HCl / pH 1. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage: 2 mV s^{-1} . (B) Courants cathodiques moyens (4 répétitions) de la R.E.H. mesurés à $-0,2 \text{ V}$ pour les cinq POMOFs mesurés dans les mêmes conditions qu'en (A).

Tableau IV-3. Potentiels de début effectif (E_{onset}) de la R.E.H. mesurés à $-0,2 \text{ V}$ pour les cinq POMOFs en milieu 1 M LiCl + HCl/pH 1. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage: 2 mV s^{-1} .

POMOFs	E_{onset} (V vs. ECS)
$\epsilon_2(\text{biphen})_3$	-0,044
$\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$	0,018
$\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$	-0,048
$\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$	-0,029
$\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$	-0,003
$\epsilon(\text{trim})_{4/3}$	0,020
Pt	-0,302

En tenant compte des CVs présentés à la figure IV-12A, on peut effectivement affirmer qu'avec tous les cinq POMOFs, la troisième vague de réduction est catalytique vis-à-vis de la R.E.H.. En se basant sur le courant cathodique mesuré à $-0,2$ V, on peut établir le classement ci-dessous :

$$\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3} > \epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2} > \epsilon_2(\text{biphen})_3 > \epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3} \geq \epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$$

Ce classement va permettre de pouvoir répondre à la question posée à l'introduction de ce chapitre, à savoir si les performances électro-catalytiques exceptionnelles enregistrées avec le POMOF $\epsilon(\text{trim})_{4/3}$ étaient essentiellement liées au caractère 3D de sa structure. Compte tenu du fait que les deux composés qui affichent un meilleur courant catalytique ont des structures 2D ($\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$) et 0D ou moléculaire ($\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$), on peut conclure que la structure du composé n'est pas le paramètre déterminant dans le processus électro-catalytique. Cette affirmation est confortée par le fait que le composé de structure 3D ($\epsilon_2(\text{biphen})_3$), étudié ici, n'arrive qu'en troisième position de ce classement, et présente un courant catalytique environ deux fois plus faible que ceux des composés $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ et $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$.

En clair, le comportement redox de cette famille de composés ainsi que les propriétés électro-catalytiques qui en découlent semblent surtout dépendre de la présence de l'entité phosphomolybdique $\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{38}(\text{OH})_2\text{Zn}_4\}$ au sein de différentes structures. Tous les composés possédant cette brique dans leur structure, on peut donc affirmer que la nature des ligands organiques constituant le POMOF a une influence notable sur les propriétés électro-catalytiques observées. On peut remarquer, par exemple, que le composé le plus efficace de cette étude, $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$, possède en commun avec le POMOF $\epsilon(\text{trim})_{4/3}$ de la précédente étude, le ligand **trim** (trimésate ou 1,3,5-benzène-tricarboxylate). Cette hypothèse est à explorer d'autant plus que le $\epsilon(\text{trim})_{4/3}$, qui possède plus de ligands **trim** que le $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$, présente un courant catalytique plus important (environ 1,2 fois plus grand que celui de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$) pour la R.E.H. dans les mêmes conditions.

Nous avons également mesuré les potentiels de début effectif (E_{onset}) de la R.E.H pour les cinq POMOFs étudiés. E_{onset} correspond, dans notre cas, au potentiel pour lequel le courant cathodique du système POMOF/EPC, mesuré au niveau de la troisième vague, est 10 fois supérieur au courant de l'électrode EPC non modifiée. Les résultats obtenus (tableau IV-3) montrent que les potentiels E_{onset} de la R.E.H. avec les cinq POMOFs varient entre $-0,02$ V et

$-0,2$ V vs. ECS. Les composés $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ et $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$ présentent les valeurs les plus anodiques, $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$ de structure moléculaire (0D) ayant sensiblement le même E_{onset} que le composé de structure 3D $\epsilon(\text{trim})_{4/3}$ de la précédente étude ($0,20$ V vs. ECS).¹² Ceci démontre une fois de plus que le caractère 3D du POMOF n'est pas le paramètre le plus important. Ces valeurs de E_{onset} mesurées pour les cinq POMOFs correspondent à un déplacement anodique d'environ $0,26$ V à $0,32$ V par rapport au potentiel de début effectif de la R.E.H. mesurée sur électrode de platine. En d'autres termes, les électrodes POMOF/EPC sont plus actives que le platine en se basant sur le critère du potentiel E_{onset} . Ces valeurs peuvent être difficiles à appréhender si on considère que le potentiel thermodynamique pour la R.E.H. est de $-0,30$ V vs. ECS à $\text{pH} = 1$. Elles ne sont pas cependant sans précédent. En effet, en plus du composé $\epsilon(\text{trim})_{4/3}$ décrit précédemment par notre équipe,¹² un catalyseur moléculaire à base de polymère conducteur (le polypyrrole) et contenant du ferrocène sulfonate comme contre ion a été décrit en 2004 avec un déplacement anodique de $0,27$ V en milieu 1 M H_2SO_4 par rapport à l'électrode de platine.³⁶ Ce comportement peut, en principe, dans notre cas, être en partie attribué à l'introduction de protons sur des sites basiques dans ces POMOFs. Dans ce cas, les valeurs de E_{onset} mesurées sont reliées au potentiel redox du couple $\text{H}_2\text{POMOF}/\text{H}_2$ qui devrait être différent de celui du couple H^+/H_2 comme l'expliquait récemment Morozan et Jaouen dans leur revue sur les applications électrochimiques des MOFs.³⁷ Dans la précédente étude avec le composé $\epsilon(\text{trim})_{4/3}$, notre équipe avait prouvé par voltamétrie cyclique et par chronoampérométrie que les ions Li^+ s'inséraient très facilement dans la structure du POMOF comparé aux autres cations de la même famille comme le Na^+ , K^+ , et le Cs^+ . En substituant le Li^+ dans l'électrolyte 1 M $\text{LiCl} + \text{HCl}$ par le Na^+ ou le K^+ , le courant catalytique était diminué d'un facteur d'environ $2,5$ à 3 . Dans le cas du remplacement par le Cs^+ , le CV de $\epsilon(\text{trim})_{4/3}$ était altéré et le matériau devenait instable. Le mécanisme ci-dessous avait donc été proposé au cours de cette étude.¹²

Premièrement, le POMOF est réduit et protoné au niveau de la deuxième vague ($\text{Mo}^{\text{VI/V}}_2$)



La réaction IV-1 est suivie des deux étapes catalytiques ci-dessous au niveau de la vague ($\text{Mo}^{\text{VI/V}}_3$):





Tel que proposé, ce mécanisme met effectivement en jeu le couple H_2POMOF/H_2 et non le couple H^+/H_2 d'où les valeurs de E_{onset} mesurées.

Nous avons également fait varier le pH de l'électrolyte support pour voir si la R.E.H. était maintenue pour des pHs supérieurs à 1. Le composé $\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}$ a été choisi pour illustrer cette influence du pH. La figure IV-13 présente la tendance obtenue.

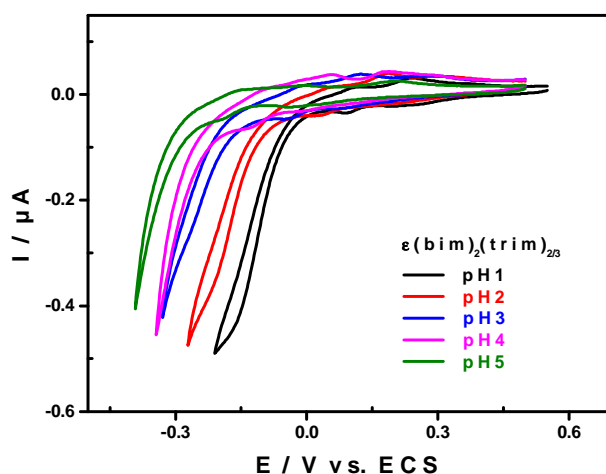


Figure IV-13. (A) CVs de $\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}/EPC$ en fonction du pH. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . Electrode de référence: ECS. La concentration de $\epsilon(bim)_2(trim)_{2/3}$ dans l'EPC est trois fois plus petite que celle utilisés dans tous les exemples précédents.

Comme on pouvait s'attendre, la R.E.H. dépend du pH. Ce processus se déplace vers les potentiels négatifs lorsque le pH augmente. On peut constater que la R.E.H. est maintenue à pH 5, le courant mesuré étant proche de la valeur obtenue à pH = 1. A titre d'exemple, à pH 1, le courant mesuré à $-0,15\text{ V vs. ECS}$ est de $0,42\text{ }\mu\text{A}$, tandis que pour un déplacement de $0,24\text{ V}$, soit $0,39\text{ V vs. ECS}$ à pH 5, on mesure un courant de $0,40\text{ }\mu\text{A}$. Ce résultat prouve que ces composés peuvent aussi être appliqués à la production de l'hydrogène à des valeurs de pH proches du pH neutre.

Conclusion

Il était question pour nous, dans cette partie, de procéder à la caractérisation électrochimique et à l'application électro-catalytique vis-à-vis de la R.E.H. de cinq nouveaux POMOFs à savoir : $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$, $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$, $\epsilon_2(\text{biphen})_3$, $\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$ et $\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$. Les résultats obtenus montrent que ces composés ont globalement le même comportement électrochimique. Leur activité électro-catalytique pour la R.E.H. a été évaluée en solution aqueuse (pH 1 à 5), en utilisant des EPC modifiées par ces matériaux. Le POMOF $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ présente le courant catalytique le plus élevé et la deuxième valeur la plus favorable de E_{onset} (-0,003 V vs. ECS). Nous avons pu mettre en évidence que le caractère 3D de la structure du POMOF n'était pas le paramètre le plus important pour la R.E.H.. En effet, même les complexes moléculaires (0D), à l'instar de $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$, présentent une bonne activité électro-catalytique vis-à-vis de la R.E.H.. Ce résultat, étant le second du genre, confirme les grandes potentialités de ces matériaux comme des catalyseurs verts pour la R.E.H.. En effet, ils sont synthétisés en milieu aqueux, ne contiennent pas de métaux nobles ni toxiques et présentent de faibles surtensions pour la R.E.H..

Cette étude se poursuit actuellement dans notre laboratoire avec des caractérisations par spectrométrie de masse de l'hydrogène formé. Nous procédons à des coulométries à potentiel contrôlé, dans l'optique de déterminer les rendements faradiques et les TOFs de ces composés.

Références bibliographiques

- (1) ROTHSCILD, A. Thèse de Doctorat, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, 1997.
- (2) STOLL, T. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2006.
- (3) Trasatti, S. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, 39, 163.
- (4) Keita, B.; Nadjo, L. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, 191, 441.
- (5) Keita, B.; Nadjo, L. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, 199, 229.
- (6) Dubey, N.; Labhsetwar, N. K.; Devotta, S.; Rayalu, S. S. *Catal. Today* **2007**, 129, 428.
- (7) Grinenval, E.; Basset, J.-M.; Lefebvre, F. *Inorg Chem* **2010**, 49, 8749.
- (8) Jiao, Y.-Q.; Qin, C.; Wang, X.-L.; Liu, F.-H.; Huang, P.; Wang, C.-G.; Shao, K.-Z.; Su, Z.-M. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2014**, 50, 5961.
- (9) Keita, B.; Kortz, U.; Brudna Holzle, L. R.; Brown, S.; Nadjo, L. *Langmuir* **2007**, 23, 9531.
- (10) Liu, X.; Li, Y.; Peng, S.; Lu, G.; Li, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 12150.
- (11) Ndzebet, E.; Savadogo, O. *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, 20, 635.
- (12) Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O'Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. J. *Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13363.
- (13) Popkirov, G. S.; Pleskov, Y. V. *Elektrokhimiya* **1988**, 24, 907.
- (14) Savadogo, O. J. *Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 1082.
- (15) Savadogo, O. *Mater. Chem. Phys.* **1993**, 35, 145.
- (16) Savadogo, O.; Bartolacci, G. *Int. J. Hydrogen Energy* **1992**, 17, 109.
- (17) Savadogo, O.; Carrier, F. J. *Appl. Electrochem.* **1992**, 22, 437.
- (18) Savadogo, O.; Carrier, F.; Forget, E. *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, 19, 429.
- (19) Savadogo, O.; Lavoie, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **1992**, 17, 473.
- (20) Savinov, E. N.; Saidkhanov, S. S.; Parmon, V. N. *Kinet. Katal.* **1983**, 24, 68.
- (21) Xing, X.; Liu, R.; Wang, Z.; Ren, B.; Jiang, Z.; Zhao, H.; Cao, H.; Zhang, G.; Zhang, T. J. *Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, 13, 4616.
- (22) Yang, Z.-X.; Huang, P.; Zhao, L.; Zhang, M.; Zhang, Y.-T.; Su, Z.-M. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 44, 195.
- (23) Zhang, G.; Monllor-Satoca, D.; Choi, W. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 1790.
- (24) Zhang, Z.; Lin, Q.; Zheng, S.-T.; Bu, X.; Feng, P. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, 47, 3918.
- (25) Kasem, K. K. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 205.
- (26) Kasem, K. K.; Schultz, F. A. *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 858.
- (27) Dolbecq, A.; Mialane, P.; Secheresse, F.; Keita, B.; Nadjo, L. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, 48, 8299.
- (28) Zheng, S.-T.; Zhang, J.; Yang, G.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3909.
- (29) Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 5033.
- (30) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2010**, 329, 424.
- (31) ROUSSEAU, G. These de doctorat, Université de Versailles Saint-Quentin-en-yvelines, 2013.
- (32) Moll, H. E.; Nohra, B.; Mialane, P.; Marrot, J.; Dupre, N.; Riflade, B.; Malacria, M.; Thorimbert, S.; Hasenknopf, B.; Lacote, E.; Aparicio, P. A.; Lopez, X.; Poblet, J. M.; Dolbecq, A. *Chem. - Eur. J.* **2011**, 17, 14129.
- (33) Rodriguez-Albelo, L. M.; Ruiz-Salvador, A. R.; Sampieri, A.; Lewis, D. W.; Gomez, A.; Nohra, B.; Mialane, P.; Marrot, J.; Secheresse, F.; Mellot-Draznieks, C.; Ngo, B. R.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. *J Am Chem Soc* **2009**, 131, 16078.

- (34) Keita, B. N., L. In *Encyclopedia of Electrochemistry*; Bard, A. J. a. S., M., Ed.; Wiley VCH: 2006; Vol. 7, p 607.
- (35) Levi, M. D.; Markevich, E.; Aurbach, D. *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 98.
- (36) Chen, J.; Huang, J.; Swiegers, G. F.; Too, C. O.; Wallace, G. G. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2004**, 308.
- (37) Morozan, A.; Jaouen, F. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9269.

Liste des tableaux

Tableau IV-1. Structures et abréviations des différents ligands utilisés dans ce travail.....	130
Tableau IV-2. Structures des différents POMOFs utilisés dans ce travail.	134
Tableau IV-3. Potentiels de début effectif (E_{onset}) de la R.E.H. mesurés à $-0,2$ V pour les cinq POMOFs en milieu 1 M LiCl + HCl/pH 1. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage: 2 mV s^{-1}	141

Liste des figures

Figure IV-1. Forme éclatée de la structure de la brique $\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4\}$. Sphères jaunes : Zn^{II} ; sphère bleues : Mo^{V} ; sphères blanches : Mo^{VI} ; sphères vertes : P; sphères rouge : O; sphères violettes : O ou N, reliés aux centres Zn^{II}	129
Figure IV-2. Représentation semi-polyédrique : a) du motif élémentaire $\{\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{37}(\text{OH})_3\text{Zn}_4\}_2$ présent dans la structure; b) de l'arrangement tridimensionnel de $\epsilon_2(\text{biphen})_3$. ³¹	131
Figure IV-3. Représentation semi-polyédrique du composé de $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$	132
Figure IV-4. a) Représentation semi-polyédrique de l'espèce $\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$; b) liaison hydrogène (pointillés rouges) entre deux chaînes différentes. ³¹	133
Figure IV-5. a) Représentation semi-polyédrique de l'espèce $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$; b) liaison hydrogène (pointillés rouges) entre deux motifs ϵZn ; c) représentation schématique de deux plans adjacents (le POM est symbolisé par son atome de P central).....	133
Figure IV-6. Réponses électrochimique de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{EPC}$ obtenue en milieu 1 M LiCl + HCl / pH 1. Vitesse de balayage: 100 mV s^{-1} . Electrode de référence: ECS. (A) Plage de potentiel limitée aux deux derniers processus redox $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_2$ et $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_3$. (B) plage comprenant tous les processus redox $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_1$, $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_2$ et $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_3$ mis en jeu.	135
Figure IV-7. (A) CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{EPC}$ en fonction de la vitesse de balayage obtenus en milieu 1 M LiCl + HCl / pH 1. Electrode de référence: ECS. (B) Variations des courants de pics anodiques (rouge) et cathodiques (noir) du second processus redox $(\text{Mo}^{\text{IV/V}})_2$ en fonction de la vitesse de balayage.	136
Figure IV-8. CVs des POMOFs (A) $\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bcd})_{2/3}$, (B) $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$, (C) $\epsilon_2(\text{biphen})_3$, (D) $\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$, en milieu 1 M LiCl + HCl / pH 1. Vitesse de balayage : 100 mV.s^{-1} . Electrode de référence : ECS.....	137

Figure IV-9. (A) CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{EPC}$ en fonction du pH restreint aux deux derniers processus redox du POMOF ($\text{Mo}^{\text{IV/V}}_2$ et $\text{Mo}^{\text{IV/V}}_3$). (B) et (C) : variations du potentiel standard apparent (E^0') en fonction du pH pour les couples redox ($\text{Mo}^{\text{VI/V}}_2$ et $\text{Mo}^{\text{VI/V}}_3$), respectivement. Vitesse de balayage : 100 mV.s^{-1} . Electrode de référence: ECS..... 138

Figure IV-10. (A) CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{EPC}$ à différentes vitesses de balayage (A) $v= 50 \text{ mV.s}^{-1}$; (B) $v= 10 \text{ mV.s}^{-1}$; (C) $v= 2 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus en milieu $1 \text{ M LiCl} + \text{HCl} / \text{pH } 1$. Electrode de référence: ECS..... 139

Figure IV-11. CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{CPE}$ dans $1 \text{ M LiCl} + \text{HCl} / \text{pH } 1$. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . Électrode de référence : ECS. En pointillés le premier cycle et en trait plein le $n^{\text{ième}}$ cycle au bout de 12h d'immersion de l'électrode de travail dans le milieu. CVs restreint aux deux derniers processus redox du POMOF ($\text{Mo}^{\text{VI/V}}_2$ et $\text{Mo}^{\text{VI/V}}_3$). 140

Figure IV-12. (A) Comparaison des CVs des cinq POMOFs/CPE enregistrés en milieu $1 \text{ M LiCl} + \text{HCl} / \text{pH } 1$. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage: 2 mV s^{-1} . (B) Courants cathodiques moyens (4 répétitions) de la R.E.H. mesurés à $-0,2 \text{ V}$ pour les cinq POMOFs mesurés dans les mêmes conditions qu'en (A). 141

Figure IV-13. (A) CVs de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}/\text{EPC}$ en fonction du pH. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . Electrode de référence: ECS. La concentration de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ dans l'EPC est trois fois plus petite que celle utilisés dans tous les exemples précédents..... 144

Annexe 3

A3-1. Conditions expérimentales électrochimiques

Dans la cellule d'analyse électrochimique sont immergées trois électrodes dans une solution aqueuse d'électrolyte. L'électrode de travail est une électrode à pâte de carbone obtenue en homogénéisant 50 mg de carbone Vulcan avec 1 à 3 mg de POMOF et du nujol (environ 700 μL). La contre-électrode est en platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS). Les études électrochimiques sont conduites par voltamétrie cyclique. Les expériences ont été effectuées dans des solutions aqueuses 1 M LiCl + HCl (pH = 1 ; 1,3 ; 1,7) ; 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ (pH = 1,7 ; 2 ; 2,5) ; 0,5 M Li₂SO₄ + 0,069 M PHP + H₂SO₄ (pH = 3 ; 3,5) ; 1 M CH₃COOLi + HCl (pH = 4 ; 4,5) ; 1 M CH₃COOLi + CH₃COOH (pH = 5). Ces solutions sont désoxygénées pendant 30 minutes par barbotage d'argon pur et ensuite une atmosphère d'argon est maintenue au-dessus des solutions au cours des expériences.

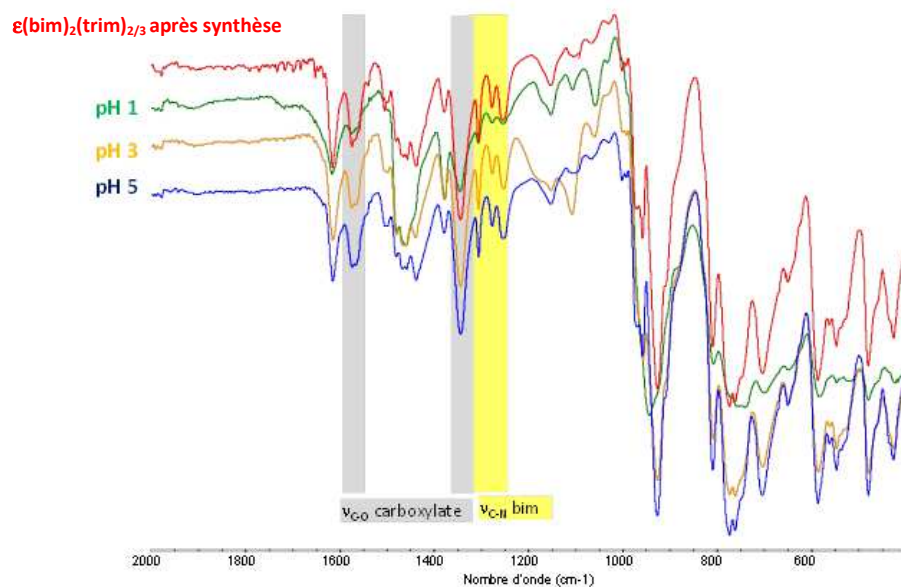
A3-2. Comparaison des potentiels de pics des cinq POMOFs à pH = 1

Table A3-1. Potentiels de pics d'oxydation E_{pa} et de réduction E_{pc} (en V vs. ECS) des cinq composés $\epsilon_2(\text{biphen})_3$, $\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$, $\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$, $\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$ et $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$, pour les trois couples redox $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_1$, $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_2$ et $(\text{Mo}^{\text{VI/V}})_3$, enregistrés dans 1 M LiCl + HCl pH = 1 à 100 mV.s^{-1} et montrés à la figure IV-8.

POMOF	E_{pa1} (V)	E_{pc1} (V)	E_{pa2} (V)	E_{pc2} (V)	E_{pa3} (V)	E_{pc3} (V)
$\epsilon_2(\text{biphen})_3$	0,310	0,272	0,127	0,102	-0,091	-0,151
$\epsilon(\text{bim})_3(\text{biphen})_{1/2}$	0,304	0,204	0,138	0,102	-0,093	-0,154
$\epsilon(\text{bim})_2(\text{isop})$	0,291	0,247	0,127	0,092	-0,088	-0,133
$\epsilon(\text{bim})_{8/3}(\text{bdc})_{2/3}$	0,301	0,236	0,136	0,101	-0,088	-0,135
$\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$	0,308	0,259	0,127	0,101	-0,087	-0,144

A3-3. Stabilité du composé $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ entre pH 1 et 5

a)



b)

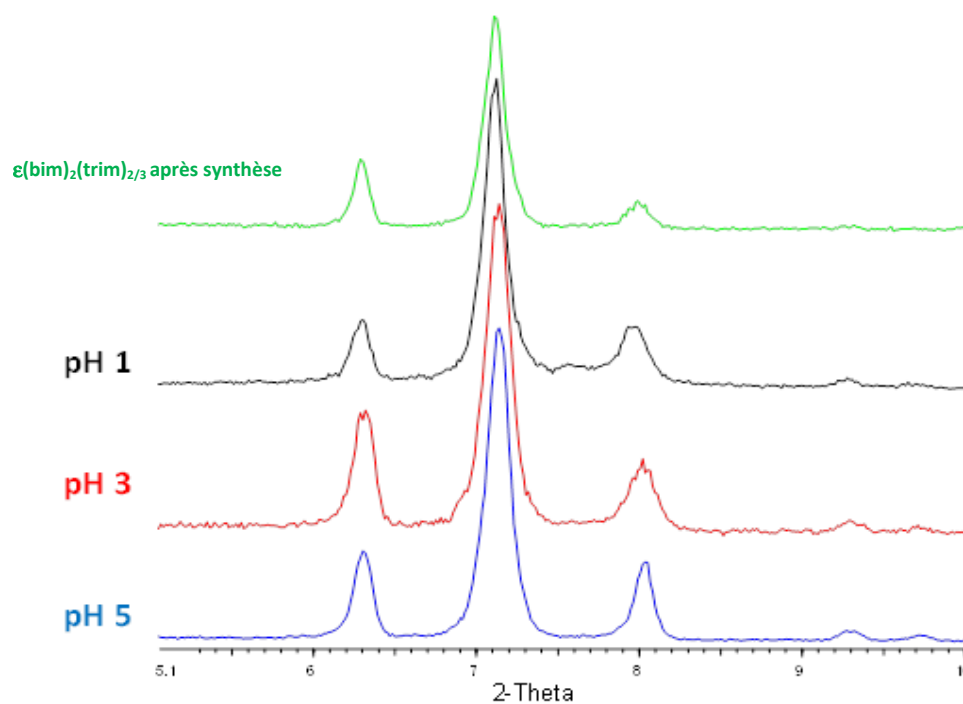


Figure A3-1. a) Spectre IR and b) spectre DRX des cristaux de $\epsilon(\text{bim})_2(\text{trim})_{2/3}$ après 48 heures d'agitation dans différents électrolytes à pH 1, 3 et 5.

*Chapitre V : Matériaux composites à base de POMs aux propriétés
photo-catalytiques et électro-catalytiques améliorées*



Résumé

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties :

Dans la première partie, plusieurs matériaux à base de POMs et de polymères liquides ioniques ($\mathbf{P_i}$, $i = 1, 2, 3$) ont été synthétisés. Les $\mathbf{POM@P_i}$ sont insolubles dans l'eau et photo-sensibles sous irradiation par la lumière visible, contrairement à leurs deux composants. Les $\mathbf{POM@P_i}$ sont très efficaces pour l'élimination complète de l'Acide Orange 7 (AO7) en milieux aqueux oxygéné et même aéré sous lumière visible ($\lambda > 400$ nm). Le temps requis pour cette photo-dégradation dépend de l'assemblage $\mathbf{POM@P_i}$. La dégradation du colorant par le système $\mathbf{P_8W_{48}@P_1}$ ($\mathbf{P_8W_{48}} = [\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$), qui est le plus efficace des hybrides étudiés, s'effectue en une étape en un temps relativement court. En outre, les photocatalyseurs sont facilement récupérables et recyclables. Cette première partie a fait l'objet d'une publication dans « Journal of Materials Chemistry ». ¹

Dans la deuxième partie, le matériau $\mathbf{P_8W_{48}@P_1}$ (en abrégé **1**) a été dopé par le TiO_2 dans l'optique d'améliorer sa photo-activité sous lumière visible et ainsi l'utiliser avec des puissances d'irradiation voisines de celle du rayonnement solaire sur terre. Le matériau obtenu $\mathbf{TiO_2@P_8W_{48}@P_1}$ (ou $\mathbf{TiO_2@1}$) est effectivement plus efficace que $\mathbf{P_8W_{48}@P_1}$ (**1**). Il a été utilisé avec succès comme agent réducteur de cations Ag^+ sous irradiation visible. Le polymère $\mathbf{P_1}$ sert en même temps de support et de donneur d'électrons. Le composite $\mathbf{Ag@TiO_2@1}$ présente de bonnes propriétés électro-catalytiques pour la réduction de O_2 en milieu basique et pour la réduction du NO_3^- en milieu acide.

Sommaire chapitre V

I- Contexte	156
II- Matériaux composites pour la dépollution	158
II-1. Les POMs utilisés	158
II-2. Les matrices vertes utilisées	159
II-2.1. Choix des matrices	159
II-2.2. Synthèse des liquides ioniques et de leurs polymères	160
II-3. Synthèse des matériaux hybrides POM/polymère (POM@P_i) et POM/monomère (POM@M_i)	162
II-4. Caractérisation des hybrides organo-inorganiques et de leurs composants	162
II-4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	162
II-4.2. Electrochimie et spectro-électrochimie de P ₈ W ₄₈	163
II-4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	164
II-4.4. Spectroscopie en réflectance diffuse (SRD)	165
II-5. Application des matériaux hybrides POM@P_i et POM@M_i pour la protection de l'environnement	166
II-5.1 Adsorption de l'Acide Orange 7 (AO7) par les matériaux hybrides	166
II-5.2 Dégradation photo-catalytique de l'Acide Orange 7 par les matériaux hybrides à base de POMs	168
II-5.2.1. Influence de la concentration en oxygène dissous	168
II-5.2.2 Influence de la nature du support et de la concentration du catalyseur	169
II-5.2.3 Influence de la nature du polymère liquide ionique	170
II-5.2.4. Influence de la nature du POM	171
II-5.2.5. Aperçu des aspects mécanistiques de la dégradation de l'AO7	172
III- Nanoparticules supportés sur le composite à base de POM : synthèse et application en électro-catalyse.	174
III-1. Synthèse des matériaux composites 1, TiO₂@1 et Ag@TiO₂@1 (1 = P₈W₄₈@P₁)	176
III-1.1 Synthèse de 1 (1 = P ₈ W ₄₈ @P ₁)	176
III-1.2 Synthèse de TiO ₂ @1 (1 = P ₈ W ₄₈ @P ₁)	176
III-1.3 Synthèse de Ag@TiO ₂ @1 (1 = P ₈ W ₄₈ @P ₁)	176
III-2. Caractérisations des matériaux composites synthétisés	177
III-2.1. Caractérisations spectroscopiques	177
III-2.2. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	179
III-2.3. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)	181
III-2.4. Caractérisation par Spectroscopie de Photo-électrons X (SPX)	182
III-2.5. Caractérisations par voltamétrie cyclique	184
III-2.6. Proposition du mécanisme de formation des nanostructures Ag ⁰	187
III-3. Applications électro-catalytiques des matériaux composites synthétisés	188
III-3.1. Activité électro-catalytique en milieu basique (réduction du O ₂)	188
III-3.1.1. Comportement électrochimique de Ag@TiO ₂ @1 en milieu basique	189
III-3.1.2. Evaluation de l'activité électro-catalytique de Ag@TiO ₂ @1 pour la R.R.O.	189
III-3.1.3. Influence de la présence du méthanol sur l'activité électro-catalytique de Ag@TiO ₂ @1 pour la R.R.O.	191
III-3.1.4. Identification des produits de la R.R.O.	192
III-3.1.5. Evaluation de la durabilité du catalyseur Ag@TiO ₂ @1	195

III-3.1.6. Evaluation de la stabilité du POM dans le Ag@TiO ₂ @1 en milieu alcalin	195
III-3.2. Activité électro-catalytique en milieu acide (réduction du NO ₃ ⁻)	196
Conclusion	199
Références bibliographiques	200
Liste des tableaux	203
Liste des figures	203
Annexe 4	205

I- Contexte

Nous avons montré dans les chapitres précédents que certains POMs démontrent une bonne activité électro-catalytique vis-à-vis de nombreuses réactions telles que la réduction du H^+ , du O_2 , du H_2O_2 , des NO_x . Une autre approche "durable" pour réaliser des réactions d'intérêt serait de remplacer l'énergie électrique par la lumière visible (énergie solaire). En effet, le soleil apporte chaque année à la surface du globe environ 3×10^{23} J, soit près de dix mille fois la consommation annuelle.² L'utilisation de cette source a donc un potentiel très important et est d'ailleurs à la base du processus fondamental de la biosphère terrestre : la photosynthèse. La photosynthèse permet aux plantes, aux algues et à certaines bactéries de croître grâce à la production de biomasse. Le processus d'activation des catalyseurs à l'aide de l'énergie apportée par la lumière lumineuse est appelé photo-catalyse.

En photo-catalyse dans les milieux aqueux, les POMs performants sous irradiation avec la lumière visible sont rares. En effet, la grande majorité des POMs absorbent seulement des longueurs d'onde en dessous de 400 nm. Ainsi, seulement une très faible fraction de l'énergie solaire (environ 5 %) peut être utilisée dans le processus photo-catalytique. Certains POMs à base de Mo ou des POMs mixtes V-W et V-Mo présentent des bandes d'absorption dans le domaine du visible, mais sont limités par leurs faibles activités catalytiques et sont instables après réduction.^{3,4} La plupart des systèmes déjà décrits dans la littérature sont basés sur des complexes de POMs avec des colorants ou des composés organométalliques.⁵ De plus, dans la majorité des cas, après fixation d'un électron, la cinétique de photo-réduction devient très lente.³ Ceci limite l'utilisation des POMs comme photo-catalyseurs lors des réactions nécessitant des transferts multi-électroniques, comme la dégradation des polluants récalcitrants et la réduction du dioxyde de carbone en alcools ou en hydrocarbures. Notons, enfin, que leur grande solubilité dans les milieux aqueux et polaires rend difficile et coûteuse leur séparation à la fin d'un processus catalytique.

La solution la plus appropriée à tous ces problèmes consisterait à immobiliser les POMs sur des matrices qui pourront en même temps améliorer leur photo-sensibilité dans le domaine du visible et leur servir de support. Le présent travail s'inscrit dans cette logique ; en effet, nous envisageons, donc, de synthétiser, dans les conditions de chimie verte, de nouveaux catalyseurs bio-inspirés, insolubles dans l'eau et photosensibles sous lumière visible. Ils sont obtenus par immobilisation d'un POM supramoléculaire $[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{33-}$ (P_8W_{48})^{6,7} sur des polymères liquides ioniques (P) de type imidazolium. Les systèmes obtenus seront nommés

P₈W₄₈@P_i (i = 1, 2, 3) par la suite. A notre connaissance, de pareils nanohybrides n'ont jamais été décrits pour des applications photo-catalytiques. On s'attend à une très grande efficacité catalytique à cause de propriétés physico-chimiques telles que :

- la grande stabilité des constituants de **P₈W₄₈@P_i** dans un large domaine de pH ;
- la transparence des polymères étudiés dans le domaine allant du proche ultraviolet (UV) au proche infrarouge (IR) ;
- l'existence d'un grand nombre de sites de fixation dans les polymères liquides ioniques par rapport aux monomères correspondants ;
- l'aptitude du POM sélectionné à accumuler et à restituer un grand nombre d'électrons sans changer de structure et à moindre coût (potentiel de réduction peu négatif).

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties :

- La première partie sera consacrée à l'étude, en solution aqueuse et sous lumière visible, du comportement photo-catalytique des complexes **P₈W₄₈@P_i** dans la dégradation de l'Acide Orange 7. Nous pourrons alors comparer l'efficacité photocatalytique de P₈W₄₈ à celles de quelques POMs classiques de types Keggin et Dawson lorsqu'ils sont immobilisés sur les mêmes supports polymériques.
- Dans la deuxième partie, l'hybride possédant les meilleures propriétés photo-catalytiques sera dopé par le TiO₂ dans l'optique d'améliorer son efficacité sous irradiation visible. Le matériau composite obtenu servira simultanément d'agent réducteur de cations Ag^I sous irradiation visible, puis de stabilisant et de support pour les nanostructures métalliques formées. En effet, plusieurs systèmes à base de POMs ont déjà été décrits pour la synthèse des nanoparticules métalliques,⁸⁻¹² mais, à notre connaissance, aucun de ces systèmes ne procède à la synthèse des nano-objets métalliques sous irradiation visible sans photo-sensibilisation du POM. La particularité du procédé qui sera décrit dans cette partie est de pouvoir fabriquer des nanoparticules d'argent sous irradiation visible sans photo-sensibilisation du POM. Un autre point important à souligner est que nous avons pu synthétiser, par voie photo-catalytique, ces nanoparticules sans employer l'isopropanol ou tout autre alcool à l'instar de l'alcool polyvinylique (PVA) comme donneur sacrificiel d'électrons. Finalement, nous montrerons que le polymère joue un rôle triple : celui du support du POM, celui d'améliorer la photo-sensibilité du POM sur lumière visible et celui de donneur d'électrons.

II- Matériaux composites pour la dépollution

Dans cette partie, nous présentons la synthèse des matériaux hybrides, leur caractérisation et nous évaluons leur activité photo-catalytique sous lumière visible ($\lambda > 400$ nm) en solution aqueuse vis-à-vis de l'Acide Orange 7 (AO7). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans "Journal of Materials Chemistry" (couverture du journal).¹

II-1. Les POMs utilisés

$H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (**PW₁₂**) et $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ (**H₂W₁₂**) sont commercialisés par Fluka, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (**SiW₁₂**) par Prolabo, tandis que α - $K_6P_2W_{18}O_{62}$ (**P₂W₁₈**), α - $K_6P_2Mo_{18}O_{62}$ (**P₂Mo₁₈**) et $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$ (**P₈W₄₈**) sont préparés suivant les méthodes de la littérature.^{6,13,14}

Mode de formation du POM **P₈W₄₈**

La figure V-1 ci dessous présente le mode de formation de ce POM.

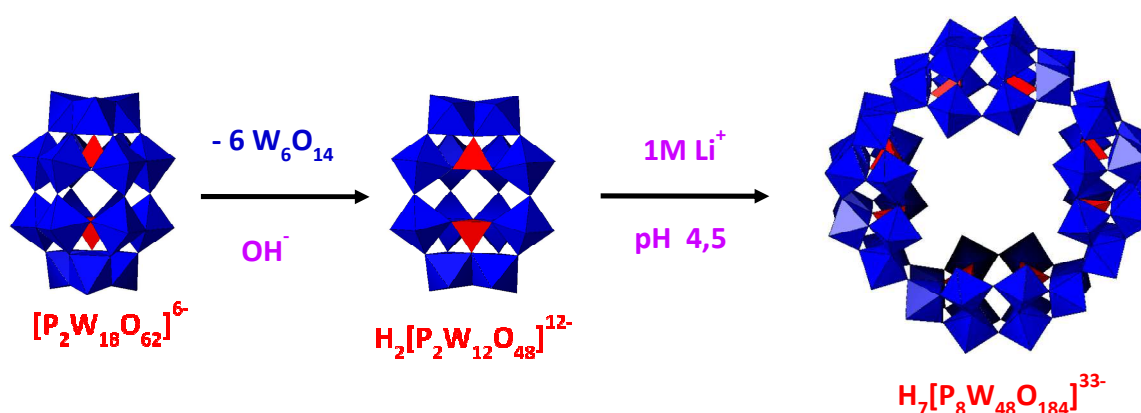


Figure V-1. Formation de l'espèce cyclique **P₈W₄₈**.⁶

Par alcalinisation le POM α - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ forme une série de composés lacunaires dont le dérivé α - $[H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ par élimination de six octaèdres. α - $[H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ dissous en milieu tampon acétate de lithium /acide acétique et en présence d'ions potassium, laisse déposer des cristaux de $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184} \cdot 92H_2O$. En fait, les ions α_2 - $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ et $[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{33-}$ sont formés concurremment au cours de l'acidification de $[H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ (**P₂W₁₂**), selon un ensemble d'équilibres complexes mettant en jeu plusieurs espèces et des

phénomènes d'isomérisation. La structure cyclique de $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ est constituée par l'association de quatre unités P_2W_{12} bout à bout (voir figure V-1). A notre connaissance, aucune voie de synthèse directe des différentes espèces lacunaires rattachées à la structure Dawson n'a été décrite.

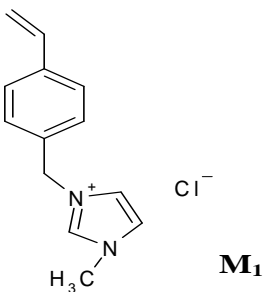
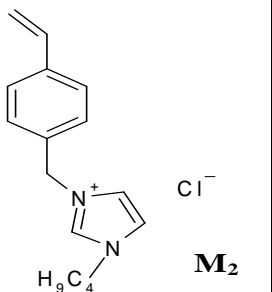
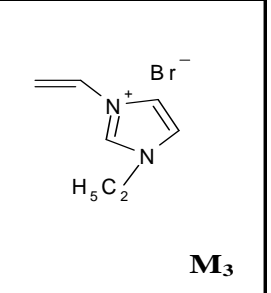
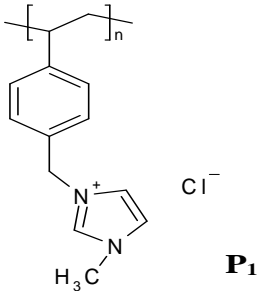
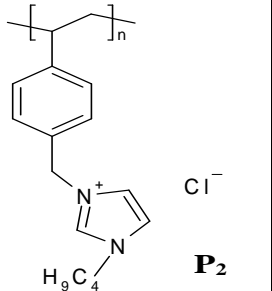
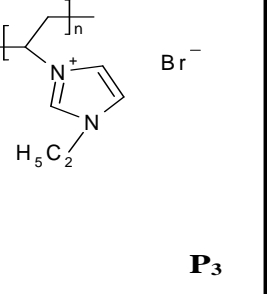
Le polyoxométallate P_8W_{48} obtenu se présente sous forme de cristaux blancs. Il est très stable en milieu aqueux (pH allant de 0 à 8). Il y est également très soluble, ce qui rendrait difficile sa séparation du milieu réactionnel à la fin des processus catalytiques, d'où l'intérêt de l'incorporer dans des matrices appropriées afin de le rendre insoluble.

II-2. Les matrices vertes utilisées

II-2.1. Choix des matrices

Les catalyseurs supportés offrent plusieurs avantages par rapport à ceux utilisés en phase homogène. On peut citer, entre autres, une plus grande maniabilité, une séparation plus aisée des milieux réactionnels et un recyclage simplifié. Le matériau support ne doit pas être choisi au hasard. Il doit présenter une bonne affinité vis à vis du catalyseur à piéger. De plus, il doit pouvoir incorporer le catalyseur en maintenant la structure de ce dernier intacte. Il ne doit pas inhiber la réactivité du catalyseur mais, à défaut de l'améliorer, il doit pouvoir la conserver. De plus, l'exigence du respect de l'environnement pousse les chercheurs à envisager de plus en plus le couplage entre les nécessités de la chimie et les critères de la chimie verte. Notre travail se place résolument dans cette perspective. Notre choix s'est porté sur les polymères liquides ioniques qui combinent les propriétés uniques des liquides ioniques (liquides où prédominent les interactions ioniques) et celles spécifiques des polymères. Ils présentent une grande stabilité thermique, électrochimique et mécanique avec une tension de vapeur très faible, voire nulle. De plus, leur excellente capacité de rétention des catalyseurs polaires et chargés comme les POMs fait d'eux des supports appropriés pour les applications catalytiques. Ils sont principalement préparés par polymérisation radicalaire conventionnelle de monomères liquides ioniques. Parmi les squelettes principaux des polymères liquides ioniques, notre choix s'est porté sur les poly(1-vinylimidazolium).¹⁵⁻¹⁷ Le tableau V-1 présente les structures et les abréviations des différents supports utilisés.

Tableau V-1. Structures et abréviations des supports utilisés.

Natures des supports	Structures et abréviations		
Monomères	 <p>M₁</p>	 <p>M₂</p>	 <p>M₃</p>
Polymères	 <p>P₁</p>	 <p>P₂</p>	 <p>P₃</p>

II-2.2. Synthèse des liquides ioniques et de leurs polymères

Les liquides ioniques sont synthétisés suivant les méthodes de la littérature avec de légères modifications.^{18,19} La caractérisation a été effectuée par RMN du proton.

➤ Synthèse du chlorure de 1-(4-vinylbenzyl)-3-méthylimidazolium (M₁) et du chlorure de 1-(4-vinylbenzyl)-3-butylimidazolium (M₂)

8,6 mL de chlorure de 4-vinylbenzyl (0,055 mol) sont ajoutés à 6,2 g de N-méthylimidazole (ou de N-butylimidazole). Le mélange est agité vigoureusement à 45°C sous atmosphère inerte. A la fin de la réaction, on obtient un liquide visqueux qui est lavé avec un excès de diéthyl éther et séché à température ambiante. Le produit purifié est jaune avec un rendement de 75% pour le chlorure de 1-(4-vinylbenzyl)-3-méthylimidazolium et de 78,5% pour le chlorure de 1-(4-vinylbenzyl)-3-butylimidazolium.

RMN ¹H pour **M₁**: (CDCl₃ + MeOD, ppm): 9,73 (1H, s, NCHN), 7,40-7,25 (6H, m, NCHCHN et C₆H₄), 6,63 (1H, dd, CH₂CH), 5,7 (1H, d, CH₂CH), 5,39 (2H, s, PhCH₂N), 5,24 (1H, d, CH₂CH), 3,94 (3H, s, NCH₃)

RMN ¹H pour **M₂**: (CDCl₃ + MeOD, ppm): 9,38 (1H, s, NCHN), 7,5-7,3 (6H, m, NCHCHN et C₆H₄), 6,68 (1H, dd, CH₂CH), 5,75 (1H, d, CH₂CH), 5,39 (1H, s, PhCH₂N), 5,28 (1H, d, CH₂CH), 4,20 (2H,

t, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,84 (2H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,33 (2H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 0,95 (3H, t, NCH₂CH₂CH₂CH₃).

➤ **Synthèse du bromure de 1-vinyl-3-éthylimidazolium (M₃)**

4,4 g de bromure d'éthyle sont ajoutés à une solution de 2,139 g de 1-vinylimidazole dans de l'acétonitrile. Le mélange est agité à 30°C pendant une vingtaine d'heures. Le liquide visqueux de couleur jaune pâle obtenu est lavé avec un excès de diéthyl éther et séché à température ambiante. Le produit purifié est obtenu avec un rendement de 75%.

RMN ¹H pour M₃: (CDCl₃ + MeOD, ppm): 9,57 (1H, s, NCHN), 7,9 (1H, d, NCHCHN), 7,69 (1H, d, NCHCHN), 7,23 (1H, dd, CH₂CH), 5,9 (1H, dd, CH₂CH), 5,43 (1H, dd, CH₂CH), 4,33 (2H, qd, NCH₂CH₃), 1,58 (3H, tp, NCH₂CH₃).

La synthèse des polymères, quant à elle, se fait par polymérisation radicalaire conventionnelle des monomères liquides ioniques.

➤ **Synthèse du chlorure de poly(1-(4-vinylbenzyl)-3-méthylimidazolium) (P₁) et du chlorure de poly(1-(4-vinylbenzyl)-3-butyylimidazolium) (P₂)**

1 g de monomère (M₁ ou M₂) est dilué dans 2 mL de MeOH, ensuite 11 mg d'AIBN (2,2-azo-bis-isobutyronitrile) sont ajoutés à cette solution. La solution est maintenue à 60°C sous atmosphère inerte pendant 22 h. Le mélange résultant est précipité dans une large quantité d'acétate d'éthyle froid sorti du réfrigérateur (4°C). Le précipité de couleur blanche obtenu est ensuite lavé avec de l'acétate d'éthyle et séché à température ambiante sous vide. Le taux de conversion est de 56% pour P₁ (M = 35630 g mol⁻¹) et de 89,3% pour P₂ (M = 36410 g mol⁻¹).

➤ **Synthèse du bromure de poly(1-éthyl-3-vinylimidazolium) (P₃)**

1 g de monomère (M₃) est dilué dans 2 mL de MeOH, ensuite 8,86 mg d'AIBN sont ajoutés. La solution est maintenue à 70°C sous atmosphère inerte pendant 22 h. Le mélange résultant est précipité dans une large quantité d'acétate d'éthyle froid sorti du réfrigérateur (4°C). Le précipité obtenu est ensuite lavé avec de l'acétate d'éthyle et séché à température ambiante sous vide. Le taux de conversion obtenu est de 62 % et M = 16190 g mol⁻¹.

Les polymères ont aussi été caractérisés par RMN ¹H. Signalons tout de même que tous les pics détectés sont compatibles avec la structure chimique des polymères. On note particulièrement la disparition des signaux des protons vinyliques entre 5 et 6 ppm et l'apparition de larges pics, entre 1 et 2,5 ppm, correspondant aux protons du groupement CH₂CH.

II-3. Synthèse des matériaux hybrides POM/polymère (POM@P₁) et POM/monomère (POM@M_i)

10 mg de POM sont solubilisés dans 1 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à pH = 1. A cette solution, nous ajoutons 200 μ L d'une solution aqueuse de monomère ou de polymère liquide ionique. Un nouveau matériau précipite immédiatement après l'ajout. Le mélange est agité manuellement pendant 20 minutes puis le précipité est récupéré par centrifugation, lavé à l'eau plusieurs fois et séché à 50 °C. Notons que la plupart des particules hybrides acquièrent d'une manière plus ou moins prononcée la couleur bleue caractéristique des POMs réduits lorsqu'ils ne sont pas conservés dans un environnement en absence totale de lumière. Cette observation est en accord avec la photo-sensibilité bien connue de certains complexes à base de POMs et de substrats organiques.

II-4. Caractérisation des hybrides organo-inorganiques et de leurs composants

II-4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure V-2 ci-dessous présente les courbes ATG de **P₈W₄₈** (courbe a), de **P₈W₄₈@P₁** (courbe b) et de **P₁** (courbe c).

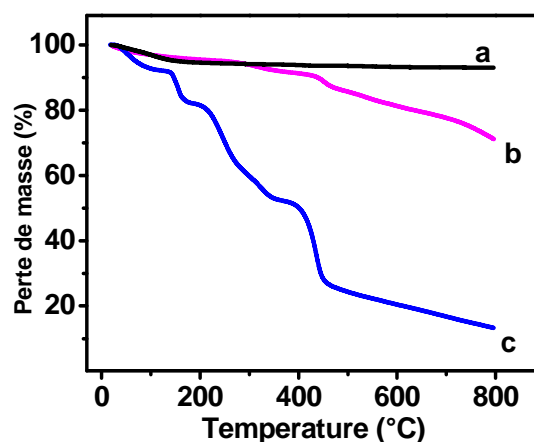


Figure V-2. Courbes ATG de (a) **P₈W₄₈**, (b) **P₈W₄₈@P₁** et (c) **P₁**. Vitesse de chauffage: 5 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon.

Pour **P₈W₄₈** pur, la perte de poids de 12,5 % correspond probablement à la perte des 92 molécules d'eau de cristallisation dans sa structure ($K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}.92H_2O$), ce qui est en accord avec la valeur calculée de 11,2 %. La courbe c indique une perte en masse totale de 80 %, en plusieurs étapes, ce qui traduit un mécanisme de dégradation complexe pour le polymère **P₁**. Lorsque **P₁** est associé à **P₈W₄₈**, la perte de masse totale à 800 °C passe à 17,4 %. Après association d'un POM et d'un liquide ionique Tang et al.¹⁸ ont obtenu un

comportement similaire.

II-4.2. Electrochimie et spectro-électrochimie de P_8W_{48}

Avant d'étudier les propriétés photo-catalytiques des hybrides $P_8W_{48}@P_i$ et $P_8W_{48}@M_i$ ($i = 1, 2, 3$), nous avons d'abord déterminé les caractéristiques électrochimiques et spectroscopiques (UV-visible-proche-infrarouge) de P_8W_{48} et celles de ses formes réduites obtenues électrochimiquement. Ces résultats ont permis de déterminer le degré de réduction de P_8W_{48} atteint par photochimie.

L'électrochimie de P_8W_{48} a déjà été décrite par Keita et al.⁷ qui ont montré que les propriétés redox de ce composé dépendent du pH. Le CV de P_8W_{48} en milieu HCl pH 1 présente quatre vagues de réduction réversibles, situées respectivement à ~ -0.190 V, -0.290 V, ~ -0.450 V et -0.525 V vs. ECS (figure V-3A). Les vagues de P_8W_{48} sont connues pour représenter la réduction des centres W^{VI} ($W^{VI} \rightarrow W^V$).⁷

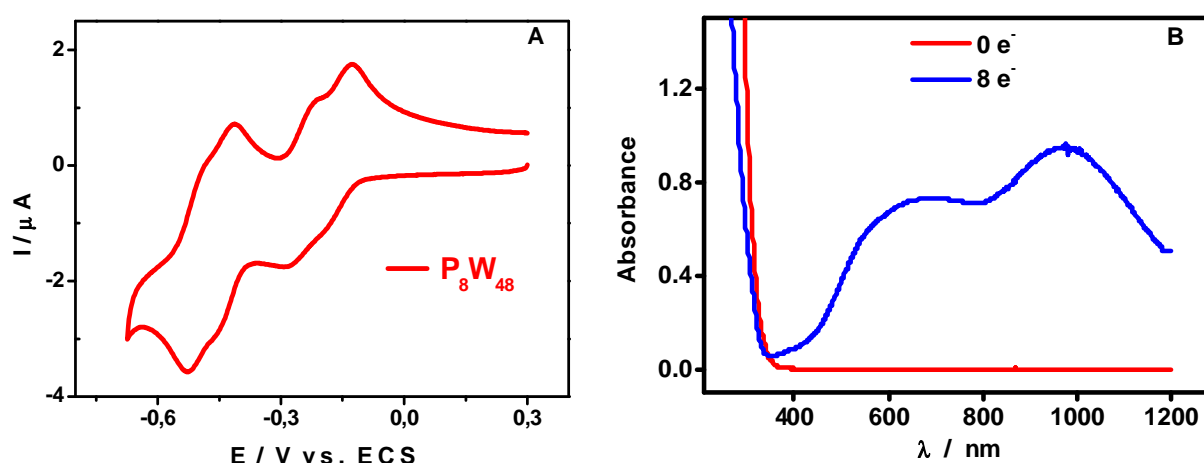


Figure V-3. Spectro-électrochimie d'une solution 0,2 mM de P_8W_{48} dans HCl pH = 1. A) Voltamogramme cyclique obtenu à 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS ; B) Spectre UV-visible-proche-infrarouge de la forme oxydée et de la forme réduite à 8 électrons.

La coulométrie à potentiel contrôlé a permis de montrer que la première et la deuxième vagues correspondent à un total de 8 électrons par molécule. Il en est de même de la somme de la troisième et de la quatrième vagues. En d'autres termes, chacune des quatre vagues correspond à 4 électrons.

Comme la plupart des POMs, P_8W_{48} n'absorbe pas dans le domaine du visible. Cependant,

ses produits réduits de couleur bleu absorbent dans le domaine du visible-proche-infrarouge. La figure V-3B compare le spectre de la forme oxydée de $\mathbf{P}_8\mathbf{W}_{48}$ à celle de sa forme réduite à huit électrons obtenue par électrolyse (réduction à potentiel contrôlé effectuée à $-0,290$ V). Le spectre de cette dernière présente deux bandes principales à 990 nm ($\epsilon = 4,84 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et 700 nm ($\epsilon = 3,65 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), respectivement, et un épaulement à environ 550 nm.

II-4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF des POMs, des polymères et des composites $\mathbf{POM@P}_i$ ($i = 1, 2$ et 3) ont été enregistrés dans le but de mettre en évidence la présence effective des POMs dans les matrices organiques, mais aussi pour vérifier l'intégrité de ces complexes inorganiques après le processus d'intégration.

Comme nous pouvons le constater à travers le spectre IRTF de $\mathbf{P}_8\mathbf{W}_{48}$ (voir figure V-4 ci-dessous), les POMs présentent des bandes de vibrations caractéristiques en dessous de 1200 cm^{-1} , tandis que celles des polymères se situent dans la région $1200\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$. Plus précisément, il est bien connu que les vibrations M=O et M-O-M ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) des **POMs** sont observées dans les zones $930\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ et $750\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. En outre, les vibrations P-O sont observées entre 1000 et 1100 cm^{-1} et celles de la liaison Si-O à 900 cm^{-1} .

20

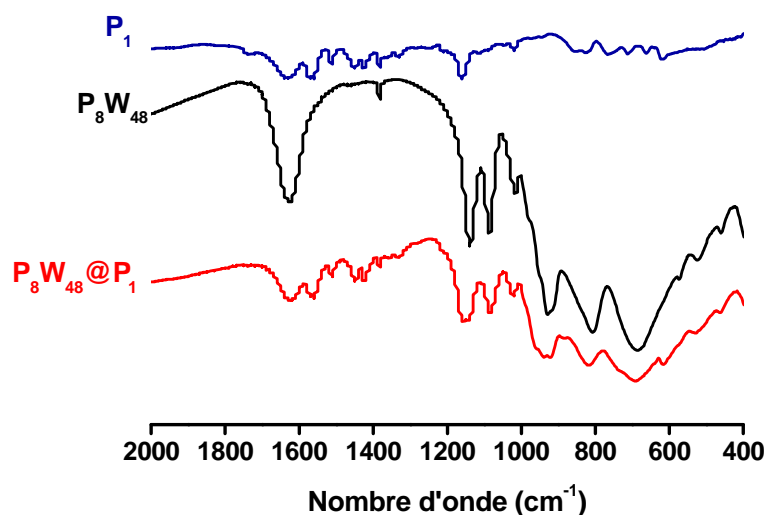


Figure V-4. Spectres IRTF de \mathbf{P}_1 (en bleu), de $\mathbf{P}_8\mathbf{W}_{48}$ (en noir) et $\mathbf{P}_8\mathbf{W}_{48}@\mathbf{P}_1$ (en rouge).

Pour toutes les familles de composés étudiées ici, $\mathbf{P}_8\mathbf{W}_{48}@\mathbf{P}_i$, $\mathbf{P}_2\mathbf{M}_{18}@\mathbf{P}_i$ ($\text{M} = \text{W}$ ou Mo) et $\mathbf{XW}_{12}@\mathbf{P}_i$ ($\text{X} = \text{P}$ ou Si), on a retrouvé toutes les bandes de vibration des **POMs** et des polymères après association.

II-4.4. Spectroscopie en réflectance diffuse (SRD)

La SRD (figure V-5) des hybrides organo-inorganiques à base de polymères (**POM@P_i**) et de monomères (**POM@M_i**) présente des résultats qui dépendent de la nature des composants des matériaux hybrides.

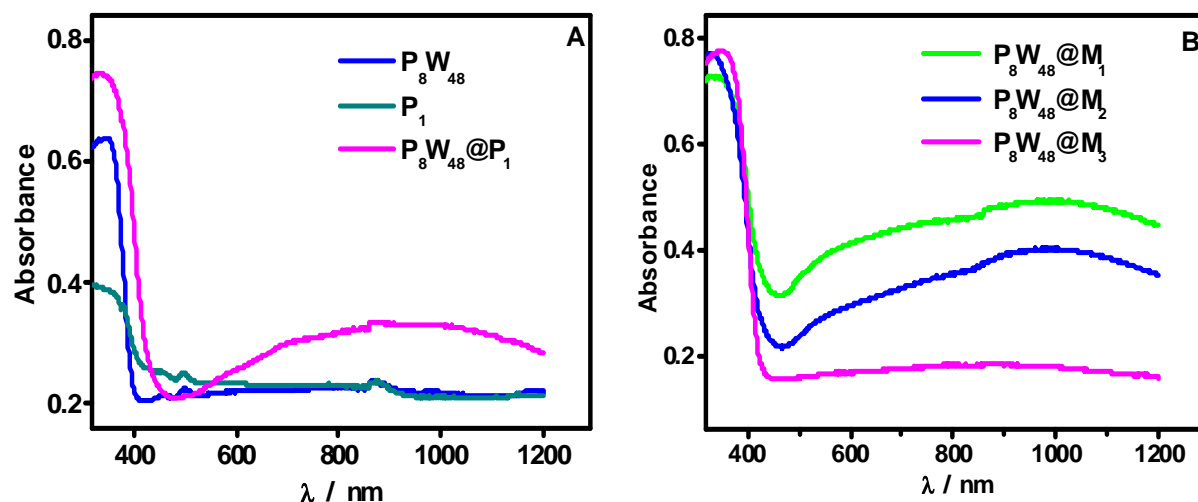


Figure V-5. Spectres SRD de A) P_8W_{48} , P_1 et $P_8W_{48}@P_1$; B) $P_8W_{48}@M_1$, $P_8W_{48}@M_2$ et $P_8W_{48}@M_3$. Spectres enregistrés 5 jours après leur synthèse.

Tout d'abord, on observe un déplacement du maximum d'absorption du **POM** vers le rouge lorsqu'il est incorporé dans la matrice organique. La figure V-5A ci-dessus présente un exemple illustratif avec $P_8W_{48}@P_1$. Deuxièmement, le spectre SRD de $P_8W_{48}@P_1$ présente des bandes d'absorption supplémentaires qui s'étendent à travers tout le domaine visible-proche-infrarouge. Ces bandes sont identifiées comme celles liées à la réduction de P_8W_{48} (voir figure V-4B). Plus précisément, elles sont associées à des transferts de charges au sein des atomes de tungstène dans l'espèce réduite ($W^V-O-W^{VI} \rightarrow W^{VI}-O-W^V$), d'où la couleur légèrement bleue des hybrides. Le résultat doit être interprété comme un transfert d'électrons de P_1 à P_8W_{48} .²¹ Il est à noter que l'importance de la réduction augmente avec le temps d'exposition à la lumière, même si celle-ci est de très faible puissance. Précisons que ces spectres sont enregistrés 5 jours après synthèse des matériaux, ceux-ci étant exposés à la lumière d'éclairage du laboratoire.

Les phénomènes observés laissent prévoir une plus grande photo-sensibilité des hybrides comparée à celles de leurs composants.

Toutefois, le phénomène de transfert de charge n'existe pratiquement pas avec le polymère P_3 et le monomère M_3 (voir figure V-5B), probablement à cause de l'absence, dans leur structure,

du groupement benzyle, dont le rôle serait d'accroître la densité électronique au niveau du cycle imidazolium. Remarquons, enfin, que le potentiel redox des POMs peut avoir une influence non négligeable sur la photo-sensibilité des hybrides obtenus. A titre d'exemple, le phénomène de transfert de charge n'est pratiquement pas observé avec les matériaux organo-inorganiques à base de H_2W_{12} , qui a le potentiel le plus négatif parmi les POMs étudiés.^{7,22} On s'attend donc à ce que ces matériaux soient les moins photo-sensibles. La figure V-6 montre qu'en l'associant à P_1 , on n'obtient pas la bande d'absorption observée avec les autres POMs dans la région visible-proche-infrarouge.

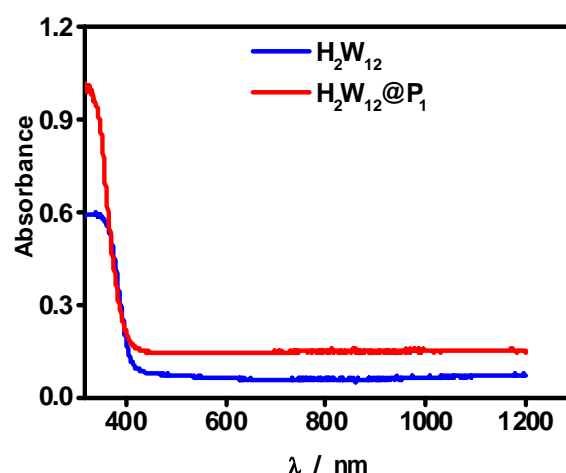


Figure V-6. Spectres SRD de H_2W_{12} et $H_2W_{12}@P_1$. Spectres enregistrés 5 jours après leur préparation.

Par souci de simplification, malgré la réduction partielle des POMs dans les assemblages hybrides, ces complexes seront représentés par $POM@P_i$, au lieu de $(POM, POM(e^-)@P_i)$, où $POM(e^-)$ est la première étape de réduction du POM avant toute irradiation délibérée.

II-5. Application des matériaux hybrides $POM@P_i$ et $POM@M_i$ pour la protection de l'environnement

L'Acide Orange 7, encore appelé 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]benzènesulfonate de sodium, est un colorant azoïque très utilisé dans l'industrie du textile ou du papier. C'est un polluant récalcitrant qui présente un risque cancérigène.²³ Pour cette raison, il a été choisi pour évaluer les propriétés photo-catalytiques et adsorbantes des hybrides synthétisés.

II-5.1 Adsorption de l'Acide Orange 7 (AO7) par les matériaux hybrides

Le pouvoir adsorbant des assemblages hybrides est évalué pour deux raisons :

- d'abord parce que l'adsorption est très utilisée pour les traitements des eaux usées ;

- ensuite à cause du fait que l'association entre le catalyseur et le substrat peut favoriser la dégradation photo-catalytique en diminuant la recombinaison de la paire électron-trou. Lorsqu'on ajoute les hybrides $P_8W_{48}@P_1$ ou $P_8W_{48}@M_1$ à une solution (dans l'eau pure ou en milieu aqueux acide) d'AO7, la surface des particules hybrides vire progressivement à l'orange avec la décoloration simultanée de la solution d'Acide Orange 7. Ces observations sont attribuées à l'interaction électrostatique qui existe entre le polluant organique et les matériaux hybrides. Afin de quantifier la capacité d'adsorption des matériaux synthétisés, leur suspension a été agitée (à l'aide d'un agitateur magnétique) dans l'obscurité jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Les quantités d'AO7 adsorbées ont été déterminées par les variations d'absorption optique de la solution surnageante en fonction du temps d'agitation. Il est à noter que la sédimentation des particules hybrides au fond de la cuve se produit juste quelques minutes après l'arrêt de l'agitation de la solution. Cette observation est importante car les matériaux facilement récupérables sont requis pour les applications à grande échelle. La figure V-7A montre que la présence de $P_8W_{48}@P_1$ (2 mg.mL^{-1}) entraîne une disparition complète des pics d'absorption caractéristiques de l'AO7 ($0,05 \text{ mM}$) après environ 60 min d'agitation. Il est à noter que la solution se décolore simultanément, tandis que les particules de $P_8W_{48}@P_1$ deviennent orange. La figure V-7B compare le spectre SRD de ces particules orange à celui des particules avant adsorption.

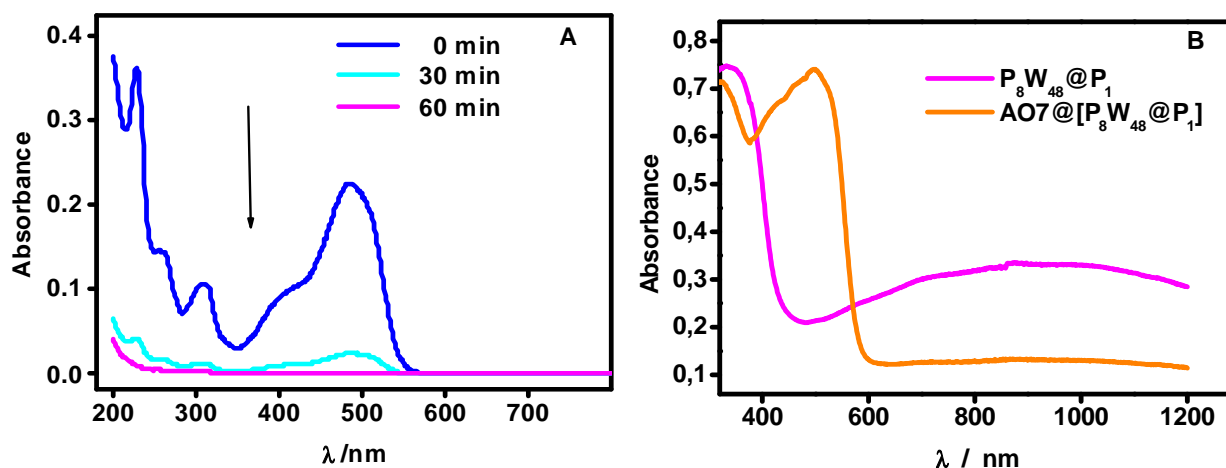


Figure V-7. A) Variation du spectre d'absorption UV-visible de l'AO7 ($0,05 \text{ mM}$), sous agitation, en présence de $P_8W_{48}@P_1$ (2 mg.mL^{-1}). B) Spectres SRD de $P_8W_{48}@P_1$ et $AO7@[P_8W_{48}@P_1]$.

Les expériences réalisées dans les mêmes conditions avec P_8W_{48} ou P_1 ont montré respectivement environ 0% et 27% d'adsorption de l'AO7, même après 240 min d'agitation. Ce résultat souligne le comportement synergique de l'hybride. Dans les mêmes conditions

expérimentales, le taux d'adsorption de l'**AO7** augmente avec la concentration de **P₈W₄₈@P₁** pour des concentrations inférieures à 2 mg.mL⁻¹. Par exemple, les capacités d'adsorption maximales du colorant par les particules hybrides sont de 62%, 90% et 100% pour 0,5, 1 et 2 mg.mL⁻¹, respectivement. La capacité d'adsorption maximale de **P₈W₄₈@P₁** est de 32,3 mg d'**AO7** par gramme de matériau. Cette valeur est environ 2 fois plus grande que celle de l'un des meilleurs systèmes décrits dans la littérature.²⁴ Des observations similaires ont été faites en milieu acide (HCl pH 1). Ainsi, la capacité d'adsorption des **POM@P_i** est indépendante du pH, contrairement à celle de la plupart des adsorbants des colorants anioniques, qui ne sont efficaces que dans un domaine étroit de pH. Signalons enfin que, quel que soit le milieu, la capacité d'adsorption maximale des hybrides **POM@P_i** est environ trois fois celle des **POM@M_i**.

II-5.2 Dégradation photo-catalytique de l'Acide Orange 7 par les matériaux hybrides à base de POMs

II-5.2.1. Influence de la concentration en oxygène dissous

La dégradation photo-catalytique de l'Acide Orange 7 par des hybrides à base de **POMs** a été réalisée en milieu aqueux anaérobie, aéré et oxygéné.

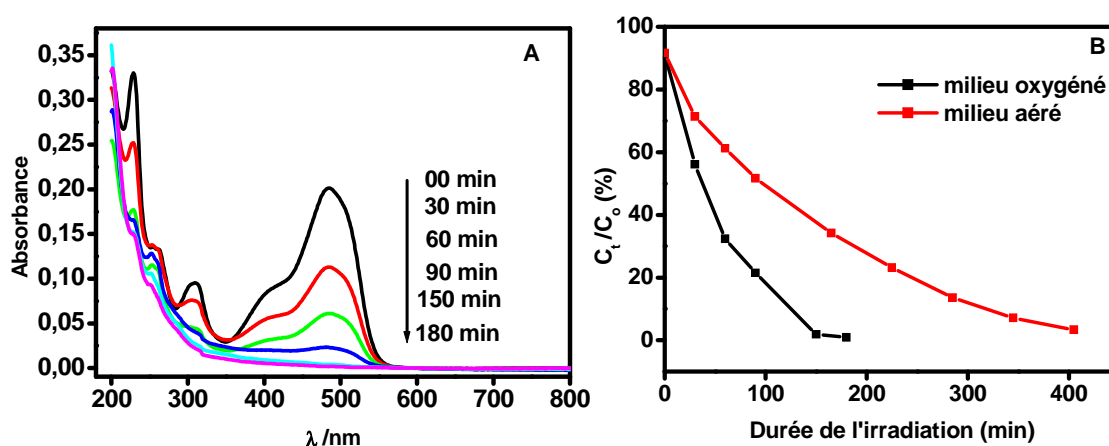


Figure V-8. A) Variation temporelle du spectre de l'AO7 (0,05 mM) en présence de **P₈W₄₈@P₁** (0,5 mg.mL⁻¹) en solution oxygénée HCl pH = 1 sous irradiation visible ($\lambda > 400$ nm ; 265 mW.cm⁻²) ; B) cinétique de dégradation de l'AO7 (0,05 mM) en présence de **P₈W₄₈@P₁** (0,5 mg.mL⁻¹) sous lumière visible en milieu HCl pH 1 oxygéné (courbe en noir) et en milieu HCl pH = 1 aéré (courbe en rouge).

Dans tous ces milieux, les expériences de contrôle (sans catalyseur) ont montré que la photo-dégradation du colorant organique seul était négligeable.

L'irradiation par la lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 265 mW.cm^{-2}) d'une solution oxygénée d'Acide Orange 7 à pH 1 (solution aqueuse d'acide chlorhydrique) en présence de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ ($0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) conduit à une décroissance rapide des bandes d'absorption jusqu'à disparition quasi-totale (figure V-8A). Simultanément, on observe une décoloration progressive de la solution et les particules de matériaux hybrides recouvrent en même temps leur coloration de départ. Sur cette figure C_0 et C_t sont, respectivement, les concentrations d'Acide Orange 7 à l'instant initial (avant irradiation) et à un instant t quelconque (sous irradiation).

Pour obtenir plus d'éclaircissement sur le rôle de l'oxygène dans la photo-dégradation de l'AO7, des expériences ont été effectuées dans des solutions aérées afin de réduire la concentration en oxygène. La figure V-8B montre que dans les solutions aérées, il est possible de détruire l'AO7 à l'aide de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$, mais avec une cinétique plus lente que dans les milieux oxygénés. Par exemple, la photo-dégradation complète de l'AO7 ($0,05 \text{ mM}$) est observée en 180 min et 400 min, respectivement, pour les dispersions oxygénées et aérées de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ ($0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$). Ces résultats suggèrent que l'oxygène dissous joue un rôle important dans la photo-dégradation de l'AO7 par l'hybride. Par la suite, nous travaillerons uniquement en milieu acide (HCl pH 1) oxygéné.

II-5.2.2 Influence de la nature du support et de la concentration du catalyseur

Lorsqu'une concentration de 2 mg.mL^{-1} de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ est utilisée, la décomposition totale de l'AO7 ($0,05 \text{ mM}$) est observée après 60 min d'irradiation (voir figure V-9).

Signalons que la vitesse de dégradation du polluant augmente avec la concentration de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ pour des concentrations inférieures à 2 mg.mL^{-1} . Cependant, même avec une concentration aussi faible que $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, le blanchiment total de l'AO7 ($0,05 \text{ mM}$) et des particules de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ est observée en 180 min. La figure V-9 compare également les activités photo-catalytiques de P_1 , P_8W_{48} , des assemblages à base de polymère P_1 et de monomère M_1 . De toute évidence, les efficacités photo-catalytiques de P_8W_{48} et P_1 sont très faibles par rapport à celles de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ et $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{M}_1$. L'efficacité photo-catalytique de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ est significativement plus élevée que celle de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{M}_1$. Par exemple, après une irradiation de 150 min en présence de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{M}_1$, le taux de conversion de AO7 atteint seulement 71,8%, tandis que sa destruction totale est observée en seulement 60 min avec $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$.

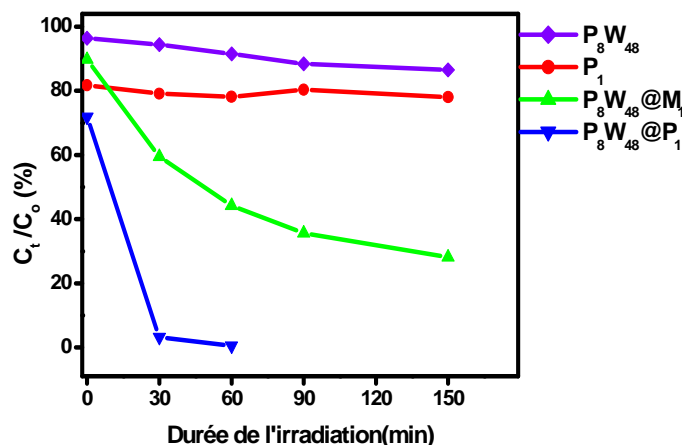


Figure V-9. Comparaison de l'efficacité de P_1 , $P_{8W_{48}}$, des hybrides à base de monomère et de polymère lors de la dégradation sous lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 265 mW.cm^{-2}) de l'AO7 (0,05 mM) en milieu oxygéné HCl pH 1. La concentration du catalyseur était de 2 mg.mL^{-1} .

II-5.2.3 Influence de la nature du polymère liquide ionique

L'influence de la nature du polymère liquide ionique sur l'ampleur relative de la dégradation de l'AO7 est représentée sur la figure V-10.

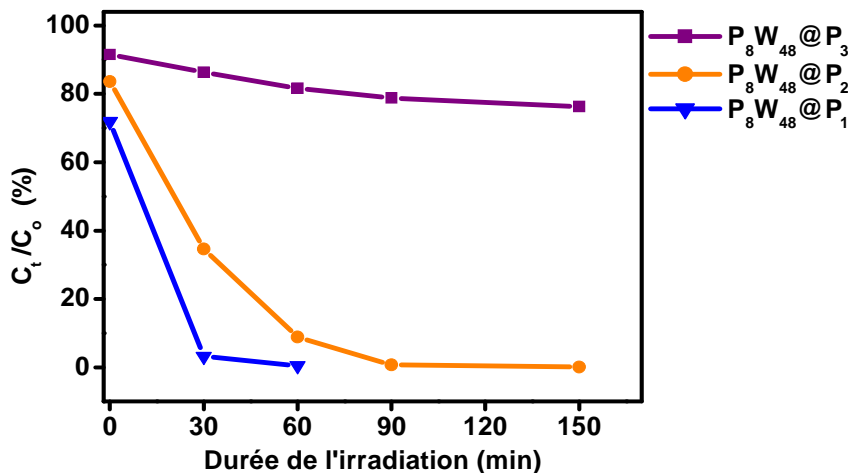


Figure V-10. Influence de la nature du polymère dans la dégradation photo-catalytique sous lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 265 mW.cm^{-2}), en milieu HCl pH 1, de l'AO7 (0,05 mM). La concentration du catalyseur était de 2 mg.mL^{-1} .

Le tableau V-2 ci-dessous récapitule les taux de dégradation de l'AO7, après une heure d'irradiation sous lumière visible, en fonction de la nature du catalyseur utilisé.

Tableau V-2. Taux de conversion de l'AO7 après une heure d'irradiation ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 765 W.m^{-2}) en fonction de la nature du polymère utilisé comme support.

Photocatalyseurs	$\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$	$\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_2$	$\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_3$
Taux de dégradation (%)	100	91	18,4

Ce résultat est en parfait accord avec les résultats de la spectroscopie en réflectance diffuse qui montraient que le composite $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_3$ présentait la plus faible absorption dans le domaine du visible. Dans ce qui suit, seuls les hybrides $\text{POM}@\text{P}_1$, qui sont les plus efficaces, seront pris en compte.

II-5.2.4. Influence de la nature du POM

Les rendements de photo-dégradation dépendent aussi fortement de la nature du POM. C'est pour cette raison que nous avons comparé l'activité photo-catalytique de P_8W_{48} à celles de cinq POMs de types Keggin et Dawson, lorsqu'ils sont immobilisés sur le même polymère (figure V-11).

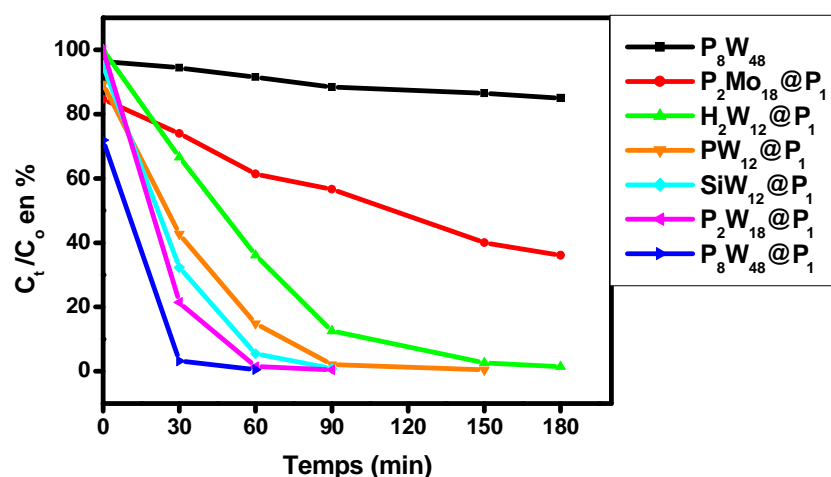


Figure V-11. Influence de la nature du POM sur la cinétique de dégradation sous lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 265 mW cm^{-2}) de l'AO7 0,05 mM, en solution oxygénée HCl pH 1. La concentration du catalyseur était de 2 mg.mL^{-1} .

La photo-dégradation de l'AO7 avec les autres POMs sélectionnés se déroule en deux étapes.

En effet, après la disparition de la couleur de la solution, un temps supplémentaire est nécessaire pour le blanchiment de la surface des hybrides **POM@P₁**, contrairement à l'exemple de **P₈W₄₈@P₁** avec lequel les deux processus se déroulent presque simultanément. Le temps nécessaire à la photo-dégradation complète de l'**AO7** avec les hybrides **POM@P₁** diminue dans l'ordre suivant :

H₂W₁₂@P₁ (4h) > **PW₁₂@P₁** (3h30min) > **SiW₁₂@P₁** (3h) > **P₂W₁₈@P₁** (2h30min) >> **P₈W₄₈@P₁** (1h).

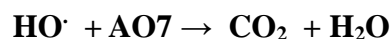
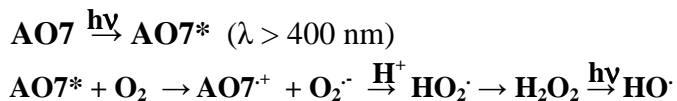
Signalons que même si **P₈W₄₈@P₁** est beaucoup plus rapide que les autres systèmes, on note que le fait d'obtenir la dégradation totale l'**AO7** avec les hybrides à base des **POMs** de type Keggin constitue une observation importante, car ces **POMs** sont commerciaux, disponibles et peu coûteux. En présence du matériau hybride à base de **P₂Mo₁₈**, la diminution de la concentration de l'**AO7** atteint seulement 46,8% en 240 min, malgré le fait qu'il possède le potentiel redox le plus élevé. L'ordre observé n'est pas toujours en accord avec les potentiels redox des **POMs**.^{7,22} L'influence d'autres paramètres importants comme la photo-sensibilité des hybrides et la cinétique d'oxydation du **POM** réduit par l'oxygène doivent être pris en compte. Par exemple, **P₂Mo₁₈** possède le potentiel redox le plus positif avec un processus à deux électrons, mais ses produits de première réduction ne sont pas aisément réoxydables par l'oxygène. Il est à noter que, dans toutes les conditions expérimentales décrites ci-dessus, les hybrides à base de **POMs** restent stables et peuvent être réutilisés plusieurs fois. Même si la cinétique du processus de photo-dégradation diminue légèrement, la destruction complète du polluant organique est toujours observée. En revanche, dans des conditions anaérobies, le blanchiment a été observé sans la disparition complète des bandes de haute énergie de l'**AO7**. Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, l'oxygène joue un rôle déterminant dans le processus de photo-dégradation du polluant organique.

II-5.2.5. Aperçu des aspects mécanistiques de la dégradation de l'**AO7**

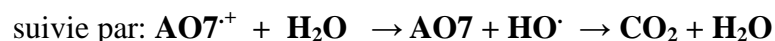
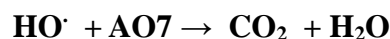
Dans la suite, les charges portées par le **POM** et par l'**AO7** sont omises pour plus de commodité. Nous insisterons particulièrement sur le mécanisme de dégradation en milieu oxygéné ou aéré. Signalons tout de même que dans les conditions anaérobies, on assiste principalement à une dégradation réductrice de l'**AO7** par la forme réduite du **POM@P_i**. Dans ce cas, après décoloration totale de la solution, les particules du catalyseur acquièrent une coloration bleue dont l'intensité augmente avec le temps d'irradiation.

En présence d'oxygène ou d'air, une minéralisation complète du colorant est observée, mais

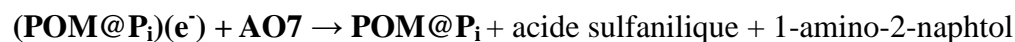
avec une cinétique plus rapide dans les milieux oxygénés que dans les milieux aérés. En se basant sur le fait que l'**AO7** et le **POM@P_i** absorbent la lumière dans nos conditions expérimentales, nous examinons uniquement la sensibilisation par l'**AO7**²⁵ qui est l'une des voies possibles, sachant que la dégradation oxydative du polluant induite par le catalyseur à base de POM à l'état excité a déjà été largement décrite dans la littérature.²³ On a donc :



Cette dernière voie n'est pas observée lorsque les réactifs ne sont pas à l'état adsorbé, mais constitue une voie plausible dans nos conditions.²⁵ Les électrons injectés dans le **POM@P_i** seront capturés par les molécules d'oxygène dissous dans la suspension, produisant le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$, sa forme protonée HO_2^{\cdot} et enfin H_2O_2 . Le peroxyde d'hydrogène sera scindé en HO^{\cdot} , qui est un agent oxydant puissant qui va dégrader l'**AO7**. Le trou situé sur le colorant excité sera capturé par les molécules de H_2O adsorbées à la surface du **POM@P_i**, pour produire des radicaux hydroxyles réactifs, qui vont oxyder le colorant.



De manière concomitante, on peut avoir :



suivie de la destruction par oxydation de ces intermédiaires.

III- Nanoparticules supportés sur le composite à base de POM : synthèse et application en électro-catalyse.

Les nanoparticules métalliques ont attiré l'attention des chercheurs au cours des dernières décennies.²⁶ En effet, les propriétés des nanoparticules métalliques sont très différentes de celles du métal massif. On peut citer, entre autres, une augmentation du rapport surface/volume, ce qui est très intéressant pour les applications en catalyse.^{26,27} Pour terminer la croissance des particules et produire des nanoparticules stables, plusieurs procédés sont généralement utilisés. Le premier procédé consiste à l'utilisation de ligands organiques ou inorganiques, ainsi que des polymères solubles pour atteindre cet objectif. Ces matériaux peuvent être classés dans le groupe communément appelé nanoparticules "non supportés".^{26,28,29} Toutefois, un problème se pose en ce qui concerne l'activité et la réutilisation de ces matériaux: les nanoparticules peuvent subir une agrégation dans les conditions de réaction aboutissant à une diminution de l'activité catalytique.²⁶ La seule façon de contourner le problème est l'utilisation d'un autre procédé, celui des nanoparticules "supportés". Parmi le large éventail de supports solides utilisés pour le dépôt de nanoparticules métalliques, les matériaux carbonés, des oxydes métalliques (par exemple TiO_2 ,³⁰ Fe_2O_3 ³⁰) et les polymères (par exemple les polyorganophosphazènes,³⁰ le polyvinylpyridine,^{29,31} les fibres,²⁹ les dendrimères^{29,32-34} et les biopolymères³⁴⁻³⁶) sont les trois grandes familles de supports solides largement utilisés.²⁶

Dans cette partie, nous nous intéressons particulièrement à un support solide composite à base de polymère liquide ionique, de TiO_2 et de POM (P_8W_{48}) pour la synthèse, sous irradiation visible, de nanoparticules de Ag. Les objectifs spécifiques poursuivis sont triples. Il s'agit:

- dans un premier temps, d'améliorer la photo-sensibilité du matériau hybride $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ sous irradiation visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$). Pour cela, le matériau $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ sera dopé avec le TiO_2 . En effet, il est connu que l'association d'un POM et du TiO_2 améliore la photo-activité, à cause de la diminution de la recombinaison des charges;³⁷⁻⁴⁴
- dans un second temps, d'utiliser le matériau obtenu ($\text{TiO}_2@\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ en abrégé $\text{TiO}_2@1$ avec $1 = \text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$) pour la réduction, sous irradiation visible, de cations Ag^+ . Ce matériau servira en même temps d'agent réducteur et de support pour les nanoparticules synthétisées. L'un des principaux challenges visés est de synthétiser ces nanoparticules par voie photochimique, sans l'utilisation d'un alcool comme donneur sacrificiel d'électrons, le

polymère liquide ionique devant servir en même temps de support et de donneur d'électrons. Comme nous l'avons précisé en introduction à ce chapitre, il s'agit, à notre connaissance, du premier exemple de système à base de POM utilisé pour la synthèse des nano-objets métalliques sous irradiation visible, sans photo-sensibilisation du POM et aussi sans utilisation d'un alcool comme donneurs d'électrons;

- dans la troisième étape, d'utiliser le système **Ag@TiO₂@1** comme modifiant d'électrode pour la réduction électro-catalytique du dioxygène et des ions nitrate. Le platine supporté sur carbone Pt/C est couramment utilisé comme électro-catalyseur pour la réaction de réduction du dioxygène. Bien qu'il présente de très bonnes performances pour cette réaction, le Pt/C possède également de nombreux inconvénients. De nombreux points importants sont à prendre en compte, comme son coût, ainsi que la raréfaction des ressources.⁴⁵ La nature du support est également d'une grande importance, ce qui a été reconnu depuis longtemps en catalyse⁴⁶⁻⁴⁹. Dans les piles à combustible, le carbone Vulcan XC-72 est le support pour électro-catalyseurs le plus souvent utilisé. Malgré ses avantages, comme une forte conductivité et une grande surface spécifique, le dépôt des nanoparticules sur ce support possède aussi de nombreux inconvénients, comme la stabilité et donc la durabilité des catalyseurs lors des tests en piles, ce qui réduit les performances^{45,50-52}. En effet, le carbone n'est pas stable, il est thermodynamiquement instable et s'oxyde suivant la réaction : $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$ à 0,21 V vs. ESH⁵³. Ce procédé, très lent, est la plus importante voie de détérioration de l'activité des catalyseurs et en particulier le Pt/C. L'utilisation d'un support avec TiO₂ a montré une amélioration de la stabilité des catalyseurs⁵⁴. L'on a aussi noté une amélioration de la stabilité thermique des catalyseurs lorsque le TiO₂ est utilisé comme support. De plus, le TiO₂ seul (sans métaux noble), déposé sur une surface de Ti, a montré une activité pour la réaction de réduction du dioxygène^{45,54,55}, avec la mise en évidence d'un mécanisme à deux électrons en milieu acide et quatre électrons en milieu basique. L'utilisation de polymère liquide ionique (qui présente une bonne stabilité électrochimique et thermique) et d'oxydes métalliques (POM, TiO₂) comme support peut être une alternative pour le support usuel (carbone Vulcan XC-72), car ils peuvent diminuer les problèmes de corrosion du carbone et améliorer ainsi la stabilité du catalyseur. De plus, le remplacement du platine par un métal moins onéreux et plus disponible, comme l'argent, représente un point important à souligner dans l'approche que nous décrivons dans cette section.

III-1. Synthèse des matériaux composites **1**, **TiO₂@1** et **Ag@TiO₂@1** (**1** = **P₈W₄₈@P₁**)

III-1.1 Synthèse de **1** (**1** = **P₈W₄₈@P₁**)

Le protocole de synthèse est similaire à celui qui a été décrit au paragraphe II-3 pour la synthèse de ce matériau en milieu acide chlorhydrique à pH 1. La seule modification apportée ici est l'utilisation de l'acide phosphorique à pH 1,45 à la place de l'acide chlorhydrique à pH 1. Pour éviter la réduction prolongée du POM dans cet hybride, comme c'était le cas dans la section II, le matériau est conservé dans un environnement en absence totale de lumière.

III-1.2 Synthèse de **TiO₂@1** (**1** = **P₈W₄₈@P₁**)

40 mg de POM sont solubilisés dans 1 mL d'une solution d'acide phosphorique à pH 1,45. A cette solution, on ajoute 4 mg de TiO₂ commercial P25. Ce mélange est mis aux ultrasons pendant 30 minutes. Par la suite, on ajoute très lentement à cette solution, et sous agitation magnétique, 200 µL d'une solution aqueuse de polymère liquide ionique **P₁** (soit environ 12 mg de **P₁**). Le mélange est laissé sous agitation pendant 6 heures, puis le précipité est récupéré par centrifugation, lavé à l'eau plusieurs fois et séché à 50 °C. Le matériau **TiO₂@1** est stocké dans un environnement en absence totale de toute lumière. Malgré cette conservation en absence totale de lumière, les particules hybrides acquièrent, d'une certaine manière, la couleur bleue caractéristique des POMs réduits. On peut donc anticiper que ce matériau présentera une meilleure photo-sensibilité sous lumière visible que le matériau **1**.

III-1.3 Synthèse de **Ag@TiO₂@1** (**1** = **P₈W₄₈@P₁**)

Avant toute irradiation, le matériau catalyseur est dispersé pendant 15 min dans la solution désoxygénée d'acide phosphorique à pH 1,45, contenant le AgNO₃. Nous utilisons l'acide phosphorique à la place de l'acide chlorhydrique pour éviter la précipitation des ions Ag⁺ par les ions Cl⁻. De plus, le pH de 1,45 est choisi pour éviter la participation des ions Ag⁺ dans les processus acide/base qui pourraient aboutir à sa précipitation. Cinq minutes d'irradiation avec la lumière visible ($\lambda > 400$ nm, 140 mW.cm⁻²) sont suffisants pour observer la couleur jaune caractéristique de la formation des nanoparticules d'argent (Ag⁰) (figure V-12).⁵⁶ L'irradiation est stoppée après une durée totale de 15 minutes. Ces nanoparticules de Ag⁰ supportées sont récupérées par centrifugation, lavées plusieurs fois à l'eau puis séchées à l'étuve à 50°C. Il est

important de signaler que dans les mêmes conditions, l'hybride **1** ne réduit pas les ions Ag^+ .

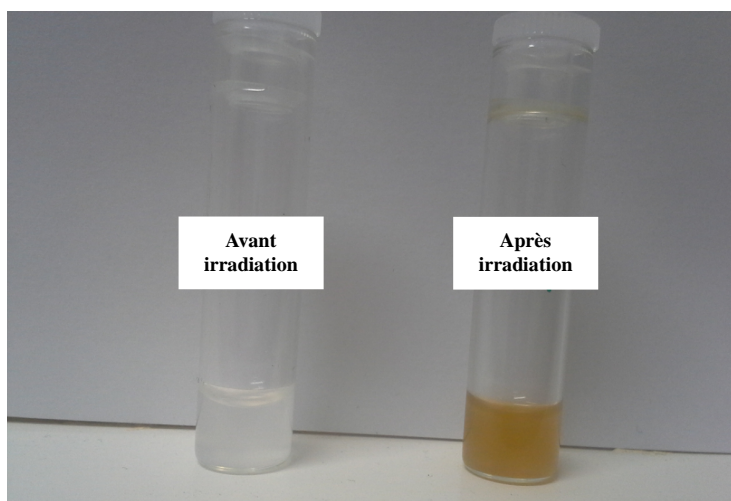


Figure V-12. Solution de $\text{TiO}_2@1 + \text{Ag}^+$ avant irradiation (coloration blanche) et après irradiation par la lumière visible, $\lambda > 400 \text{ nm}$, 140 mW.cm^{-2} (coloration jaune).

III-2. Caractérisations des matériaux composites synthétisés

III-2.1. Caractérisations spectroscopiques

L'un des objectifs spécifiques visés dans ce travail était d'améliorer la photo-activité des matériaux composites synthétisés. C'est pour cette raison que nous avons dopé le matériau **1** par le TiO_2 . Nous avons donc, dans un premier temps, enregistré les SRD de ces matériaux (figure V-13).

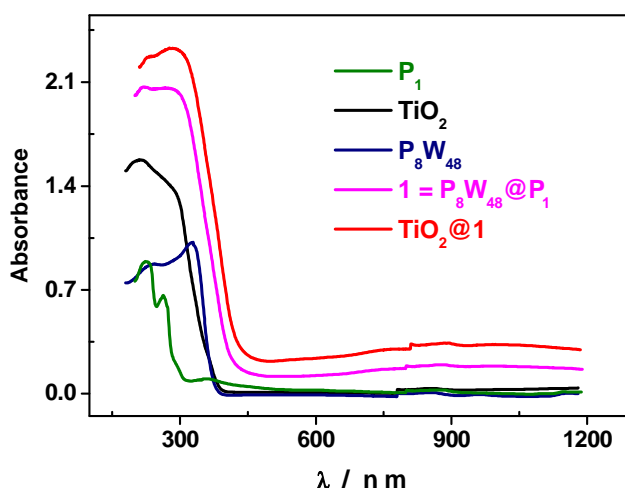


Figure V-13. Spectres SRD de P_1 (vert), TiO_2 (noir), P_8W_{48} (bleu), **1** (rose) et $1@TiO_2$ (rouge), avec **1** = $P_8W_{48}@P_1$. Spectres enregistrés immédiatement après la synthèse de chaque produit.

Comme on pouvait s'attendre, le TiO_2 , tout comme le POM, ne présente pas de bande

d'absorption dans le domaine du visible. En effet, il n'absorbe que dans le domaine de longueurs d'onde $\lambda < 380$ nm. Nous avons déjà montré, dans la section II, que contrairement au POM P_8W_{48} et au polymère P_1 , le matériau **1** ($\text{1} = \text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$) absorbe dans le domaine du visible-proche infra rouge. La figure V-13 confirme ce résultat, tout en nous apportant une information supplémentaire: le transfert de charge du polymère vers le POM a lieu même en absence d'exposition du matériau à la lumière. En effet, les spectres présentés à la figure V-13 ont été enregistrés directement après synthèse des matériaux, contrairement à ceux présentés dans la section II, qui sont obtenus cinq jours après leur synthèse. On aurait pu croire que la réduction du POM par le polymère était initiée durant ces cinq jours de stockage, par l'éclairage lumineux du laboratoire. La figure V-13 montre également que l'incorporation du TiO_2 dans cet hybride améliore sa photo-activité dans le domaine du visible, ce qui se traduit par un accroissement de l'intensité de la bande d'absorption située dans le domaine du visible-proche infrarouge, et par un déplacement bathochrome d'environ 20 nm. Ce résultat est en accord avec les photo-activités des matériaux **1** et **1**@ TiO_2 , observées sous irradiation visible au cours de la synthèse des nanoparticules de Ag^0 . En effet, la coloration jaune caractéristique de la formation des nanoparticules de Ag^0 , qui est observée avec le matériau **1**@ TiO_2 sous irradiation visible ($\lambda > 400$ nm, 140 mW.cm^{-2}) en absence d'isopropanol, n'est cependant pas observée avec le matériau **1** dans les mêmes conditions. Pour pouvoir synthétiser les nanoparticules de Ag^0 avec **1**, il faut soit augmenter la puissance d'irradiation à 265 mW.cm^{-2} , comme c'était le cas lors de la dégradation de l'AO7 par **1**, ou travailler à 140 mW.cm^{-2} mais en présence d'isopropanol. La présence de TiO_2 a donc un réel effet bénéfique sur la photo-activité de **1**@ TiO_2 , puisque la synthèse des nanoparticules a lieu sans isopropanol et à 140 mW.cm^{-2} , qui est une densité de puissance voisine de celle du rayonnement solaire sur terre.⁵⁷ Pour mieux comprendre cette amélioration de la cinétique de photo-réduction du POM (par conséquent celle des ions Ag^+) en présence du TiO_2 , il faut se référer aux travaux de Yoon et al.⁵⁸ En effet, ils ont montré que l'association de TiO_2 avec un POM (PW_{12} dans ce cas) induit une augmentation du transfert d'électron photo-induit par un mécanisme semblable à celui des systèmes photo-synthétiques des plantes, basé sur deux réactions photochimiques et connu sous le nom de "schéma Z". D'autre part, Fox et al.⁵⁹ ont montré que d'autres paramètres, telle que la force d'interaction entre le POM et le donneur d'électrons (dans ce cas l'isopropanol), avait une influence notable sur l'efficacité photochimique des POMs. Ils ont en effet prouvé, en utilisant les méthodes spectroscopiques, que l'efficacité de la photo-réduction de plusieurs POMs tungstiques augmentait avec la solidité de leur précomplexation avec le POM. Ceci s'explique aisément en se basant sur la durée de vie de l'état excité ($h^+ + e^-$)

qui est de l'ordre de la nanoseconde avec les POMs et la plupart des semi-conducteurs. Une association plus forte avec le donneur sacrificiel d'électrons diminuera donc la recombinaison des charges. Dans notre cas, le donneur d'électrons qui est le polymère **P₁** est lié aux POMs par des forces électrostatiques, ce qui contribue donc à limiter considérablement la recombinaison des charges.

Les spectres IRTF de **TiO₂@1** et **Ag@TiO₂@1** ont aussi été enregistrés. Nous avons constaté qu'ils sont similaires à celui de **1** (**1** = **P₈W₄₈@P₁**) décrit au paragraphe II-4.3. Ils ne seront donc pas présentés dans cette section à nouveau. La principale conclusion qu'on peut tirer de ce résultat est que le POM **P₈W₄₈** garde sa structure intacte dans le composite **TiO₂@1**, et même après irradiation dans le matériau **Ag@TiO₂@1**. L'IRFT ne nous permet donc pas de conclure quant à la présence de TiO₂ ou de Ag⁰ dans le matériau **Ag@TiO₂@1**. D'autres techniques, à l'instar de l'électrochimie ou de la diffraction des rayons X, sont donc nécessaires pour des caractérisations plus poussées.

III-2.2. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

La détermination des phases cristallographiques, de leur composition cristalline, ainsi que l'évaluation de la taille moyenne des cristallites pour chaque phase est réalisée par diffraction des rayons X sur les poudres des matériaux synthétisés et de leurs composants. La DRX est, en effet, une technique universellement employée pour caractériser les matériaux cristallisés. La figure V-14 compare les diffractogrammes DRX des matériaux composites et de leurs composants. Le diffractogramme sur poudre de **P₈W₄₈** (diffractogramme en marron) fait apparaître des pics de diffraction pour des faibles angles de diffraction ($2\theta < 30$). Ces pics n'étant pas très bien définis prouvent que le POM **P₈W₄₈** n'était pas parfaitement cristallisé. L'incorporation de ce dernier dans le polymère **P₁** entraîne une disparition totale de ces pics de diffraction, traduisant ainsi le caractère amorphe de l'hybride **1** (diffractogramme en vert). En effet, la dissolution de **P₈W₄₈** ($K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$) entraîne la destruction de l'édifice cristallin. L'anion $H_7P_8W_{48}^{33-}$ est donc séparé des cations alcalins K^+ et Li^+ qui constituaient la structure de départ. L'association électrostatique de $H_7P_8W_{48}^{33-}$ et du polymère ne permet pas de reconstituer l'édifice cristallin de départ, d'où l'absence totale de pics de diffraction observé avec le matériau **1**.

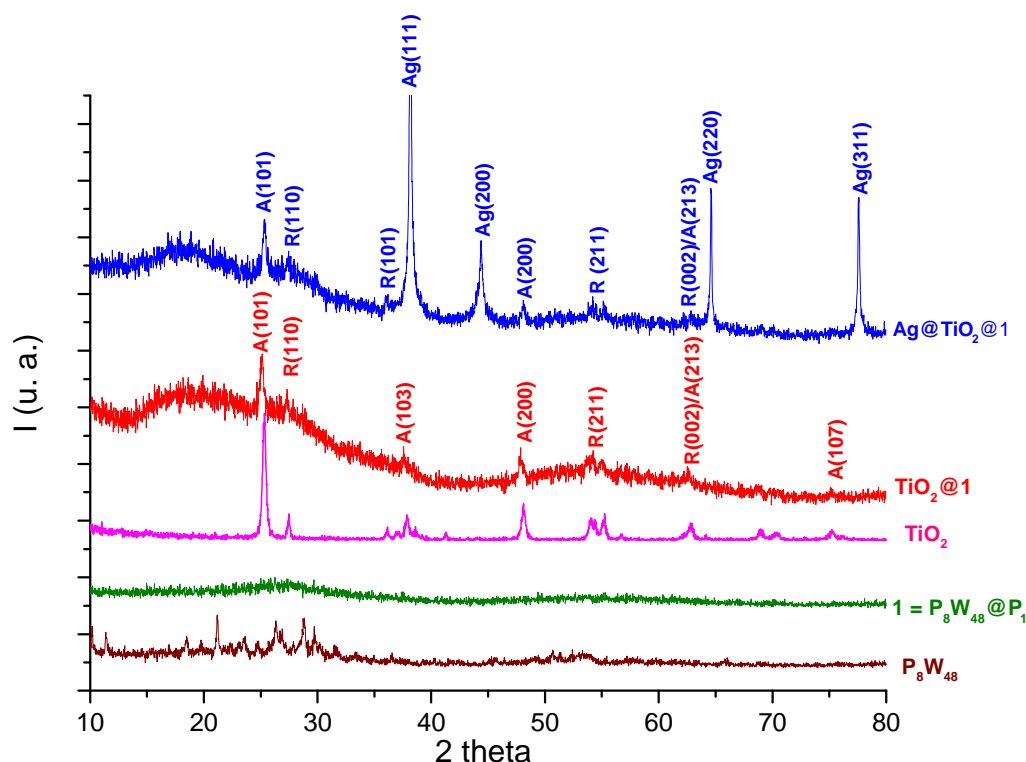


Figure V-14. Diffractogrammes DRX de P_8W_{48} (marron), **1** (vert), TiO_2 (rose), $TiO_2@1$ (rouge) et $Ag@1@TiO_2$ (rouge), avec $1 = P_8W_{48}@P_1$. A = anatase ; R = rutile.

Lorsque l'hybride **1** est dopé au TiO_2 , on voit émerger des pics de diffraction correspondant à cet oxyde sur le diffractogramme de $TiO_2@1$ (diffractogramme en rouge). Le TiO_2 utilisé (Aeroxide P25 d'Evonik), qui est considéré comme l'un des photo-catalyseurs les plus actifs, est composé de deux phases cristallographiques, anatase et rutile, à hauteur d'un ratio variant entre 80/20 à 85/15. Par contre, la faible intensité des pics de diffraction obtenus avec $TiO_2@1$ est en contraste avec la forte intensité de ces pics observés pour le TiO_2 seul (diffractogramme en rose). Cette atténuation de l'intensité est attribuable à la présence de la phase amorphe **1**. Toutefois, de l'observation des diffractogrammes de **1** et $TiO_2@1$, il apparaît que quasiment tous les pics de TiO_2 se retrouvent dans le diffractogramme de $TiO_2@1$. La DRX nous permet donc de confirmer, sans aucun doute, que le TiO_2 est effectivement présent dans le composite $TiO_2@1$. La fixation du TiO_2 par le composite **1** peut facilement être appréhendée en considérant la nature amphotère de la surface de cet oxyde, ce qui lui permet d'adsorber de nombreuses espèces différentes à sa surface. Son point de charge nulle est souvent compris entre des pH de 3 et 7.^{60,61} Ainsi, l'état d'ionisation de surface, et de ce fait les espèces ioniques susceptibles d'être adsorbées, dépendent du pH de la solution.

Le TiO_2 possède des groupements hydroxyle adsorbés à sa surface. À des pH inférieurs au pH du point de charge nulle, la surface sera chargée positivement (équation V-1), tandis qu'elle sera chargée négativement pour des pH supérieurs (équation V-2).



Ainsi, dans notre cas, la formation du composite **1** ($\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{TiO}_2$) est due à l'adsorption de P_8W_{48} à la surface de TiO_2 . Ce processus se fait via une interaction électrostatique entre le POM P_8W_{48} et la surface du TiO_2 chargée positivement en milieux acides.⁵⁸ De plus, on peut utiliser ce composite en milieu basique sans crainte de relargage du TiO_2 , car dans ces milieux, il sera plutôt adsorbé sur le polymère P_1 dont la charge positive est indépendante du pH.

Pour finir, l'analyse des diffractogrammes DRX du composite $\text{TiO}_2@\mathbf{1}$ fait apparaître, en plus des pics de TiO_2 , des pics de diffraction supplémentaires. Les positions auxquelles ces pics se situent montrent qu'ils correspondent à la structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC) de l'argent. La taille de ces cristallites a également été évaluée par DRX en utilisant l'équation de Scherrer.⁶² On obtient une taille moyenne des nanoparticules de Ag^0 de 15 nm. Ce résultat permet de confirmer que la coloration jaune observée était effectivement due à la réduction des ions Ag^+ en Ag^0 .

III-2.3. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)

L'image au microscope électronique à transmission (MET) des nanoparticules de Ag^0 supportées sur le composite $\text{TiO}_2@\mathbf{1}$ est présentée ci-dessous :

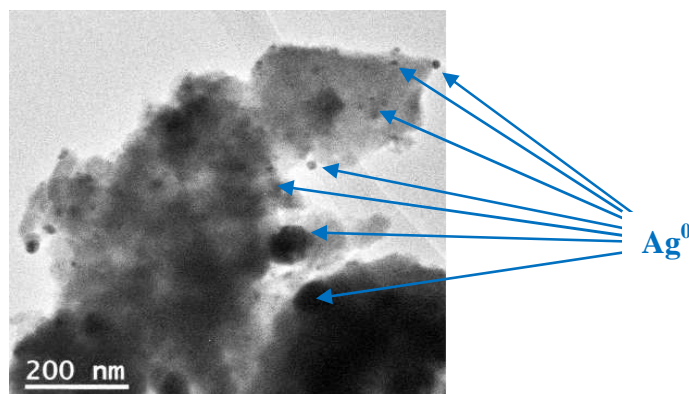


Figure V-15. Image MET de $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\mathbf{1}$.

Les analyses d'Energie Dispersive de rayons X (EDX) ont été effectuées simultanément avec les analyses MET (voir figure A4-1 en annexe de ce chapitre).

Le cliché MET de la figure V-15 permet de montrer que la photo-réduction des cations métalliques a bien eu lieu, puisque des nanoparticules sont observées. Il s'agit des petits spots ronds gris foncés observés sur l'image MET. En plus de ces nanoparticules de très petites tailles, on distingue aussi des zones où on retrouve ces particules agglomérées de forme sphérique. Lorsque le faisceau est positionnée au dessus des zones sombres autour des nanoparticules, on détecte la présence des éléments W et Ti. Les surfaces grises sont attribuables à la présence du polymère **P₁**. Dans l'optique d'identifier les molécules de POM à l'intérieur de cette matrice complexe, des analyses ont été effectuées au bord de la grille où l'on a pu observer quelques molécules de **P₈W₈** isolées (n'étant pas associés à Ag ou à TiO₂). La taille de ces molécules, d'environ 2 nm (voir figure A4-2 en annexe de ce chapitre), est en accord avec la taille attendue de **P₈W₈**.⁶³ Les analyses EDX (voir figure A4-1 en annexe de ce chapitre) ont mis en évidence la présence des éléments O, C, W, Ti dans le matériau **Ag@TiO₂@1**. L'élément Ti n'étant pas assez lourd comme le W, on n'a pas pu imager les molécules individuelles de TiO₂ comme c'était le cas avec le POM **P₈W₈**. Il est important de préciser que les zones sombres observées au centre de l'échantillon sont dues à l'épaisseur du film de **Ag@TiO₂@1** préparé. Nous avons optimisé par la suite la préparation de ce matériau en jouant sur le temps d'irradiation et le rapport **Ag^I/TiO₂@1** dans l'optique de limiter l'agrégation des particules. Leur dépôt sur des grilles de MET sous forme de films très minces a aussi été optimisé. Les analyses sont en cours et devront permettre d'obtenir des clichés MET qui nous permettront de distinguer clairement les différents composants de ce matériau et de pouvoir, par la suite, évaluer les tailles des nanoparticules de Ag⁰ obtenues.

III-2.4. Caractérisation par Spectroscopie de Photo-électrons X (SPX)

Nous avons également enregistré les spectres XPS des matériaux synthétisés. En effet, la technique SPX s'impose comme une technique particulièrement adaptée pour observer la signature réelle des différents éléments présents dans les matériaux hybrides ainsi que leur état d'oxydation, mais aussi pour obtenir des informations quantitatives. Le spectre SPX général du matériau **Ag@TiO₂@1** est présenté sur la figure V-16A. Ce spectre confirme le résultat déjà obtenu par spectroscopie EDX, en mettant en évidence la présence des éléments Ti, W, O et C. On note également la présence des éléments P (provenant probablement du POM **P₈W₄₈**) et N (provenant du polymère **P₁**).

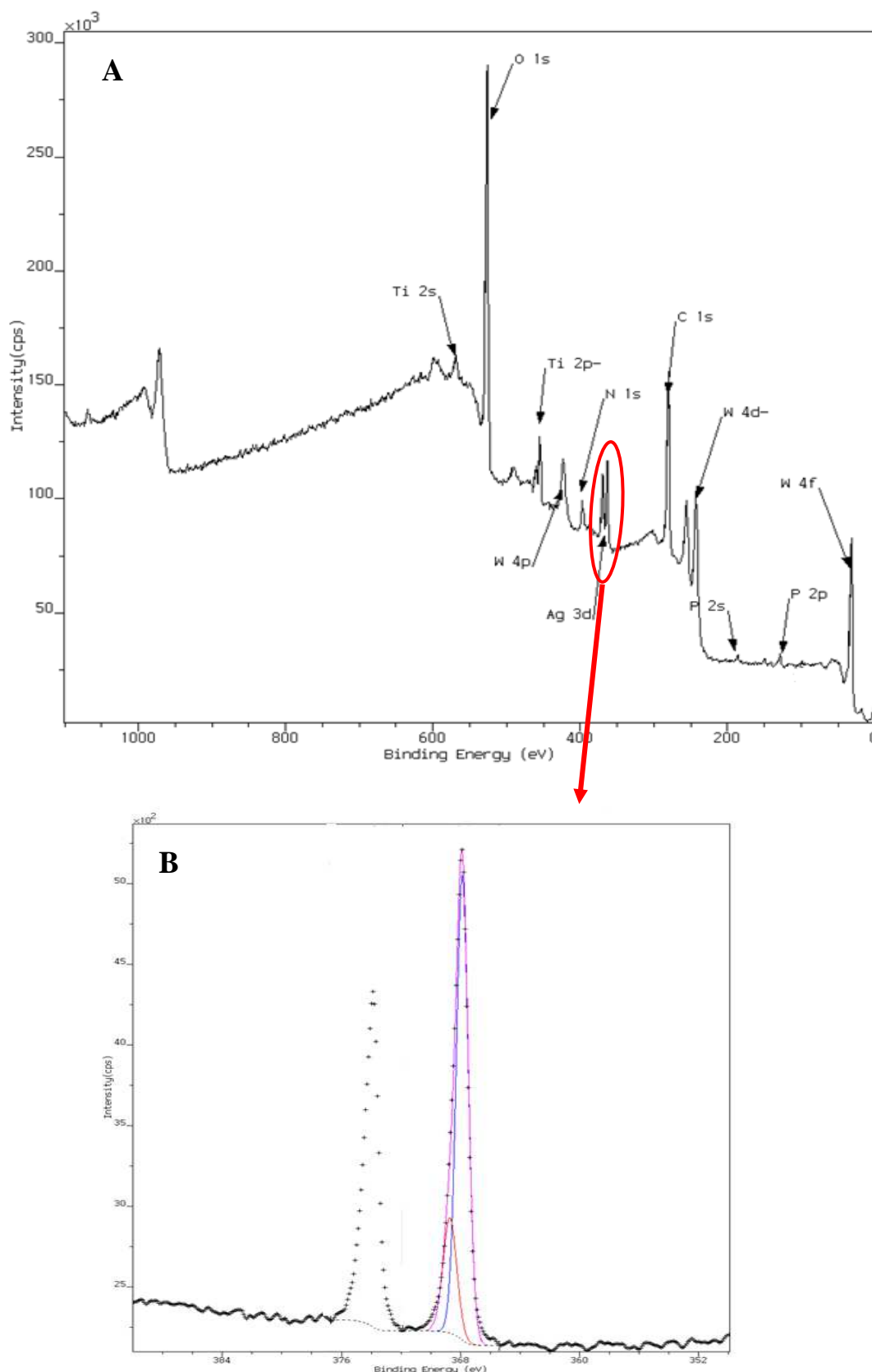


Figure V-16. Spectres SPX de Ag@TiO₂@1 (A) comprenant tous les éléments et (B) limité au doublet 3d de Ag.

Ce spectre ne révèle aucune contamination, puisqu'aucun autre élément étranger au composite **Ag@TiO₂@1** n'a été observé. L'analyse quantitative de ce spectre conduit cependant à un ratio W/P anormal de 3,2. En effet, en tenant compte de la composition du POM **P₈W₄₈**, on se serait attendu à un ratio W/P de 6. Ce résultat ne saurait en aucun cas être attribué à une dégradation de ce composé, d'autant plus que les techniques IRFT et MET ont démontré que son intégrité dans le composite **Ag@TiO₂@1** était maintenue. L'explication la plus plausible serait la neutralisation, par les ions phosphates, des charges positives du polymère **P₁** non compensées par l'anion **P₈W₄₈**. Cette adsorption des ions phosphate par **P₁** conduit donc à un accroissement de la quantité d'éléments P dans le composite **Ag@TiO₂@1**.

Dans l'optique de déterminer l'état d'oxydation de Ag dans le composite **Ag@TiO₂@1**, la fenêtre d'énergie a été restreinte au domaine du doublet 3d de l'argent qui se situe entre 352 et 384 eV (voir figure V-16B). Les composants 3d_{3/2} et 3d_{5/2} de ce doublet sont situés respectivement à 374,1 et 368,1 eV. La déconvolution de cette dernière composante met en évidence la présence de deux signaux à 368,0 eV et 368,8 eV, indiquant ainsi l'existence de l'argent dans deux états d'oxydation différents. En se basant sur plusieurs travaux de la littérature,⁶⁴⁻⁶⁸ le premier signal (368,0 eV) est attribué à Ag⁰, tandis que le second signal, qui se situe à une valeur d'énergie plus élevée (368,8 eV) est attribué à Ag^I. Il s'agit soit des traces d'ions Ag^I qui n'ont pas été photo-réduits par **TiO₂@1**, soit des produits de l'oxydation d'une faible quantité de Ag⁰ lors du séchage à l'air du matériau. L'analyse quantitative montre que Ag^I représente moins d'un cinquième de la quantité totale d'argent présent dans le matériau **TiO₂@1**. Ag⁰ représente, quant à lui, 10 % de la masse totale des éléments présents dans ce matériau.

III-2.5. Caractérisations par voltamétrie cyclique

La caractérisation et l'étude de la réactivité des nanostructures d'argent supportées (**Ag@TiO₂@1**) ont été effectuées par voltamétrie cyclique. Quelques µL de suspension de ce matériau sont déposés sur une surface d'électrode de carbone vitreux, qu'on laisse sécher à l'air et à température ambiante. Les dépôts sont recouverts par quelques µL de Nafion et on laisse à nouveau sécher à l'air (voir annexe A4-2 à la fin de ce chapitre pour plus de détails). L'étude électrochimique des hybrides synthétisés a été effectuée dans l'électrolyte 0,5 M H₂SO₄, qui est un milieu dans lequel le POM **P₈W₄₈** est très stable et son comportement électrochimique est bien connu.⁷

La figure V-18A montre le CV de **Ag@TiO₂@1** enregistré avec une vitesse de balayage de 10 mV. s⁻¹ dans 0,5 M H₂SO₄, pH 0,3.

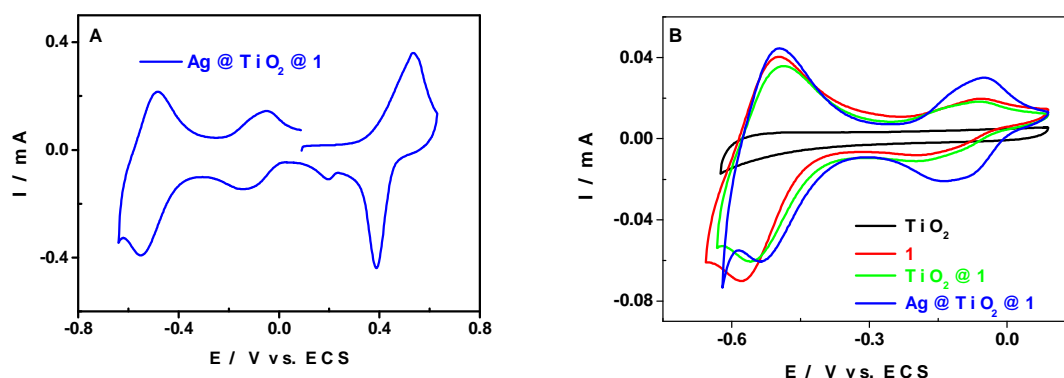


Figure V-17. Réponses électrochimiques en milieu 0,5 M H₂SO₄ pH 0,3 d'une électrode de carbone vitreuse modifiée par : A) Ag@TiO₂@1 (CV complet) à $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; B) Ag@TiO₂@1 (bleu), TiO₂@1 (vert), 1 (rouge), TiO₂ (noir), avec les CVs restreints aux processus redox de W et Ti, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : ECS.

Sur cette figure V-17A, lorsqu'on commence le balayage des potentiels à 0,100 vs ECS en allant dans la direction des potentiels croissants, on observe une large vague d'oxydation qui est composite et qui s'étale de 0,316 à 0,630 V vs ECS. En se référant aux travaux de Briggs et al.⁶⁹, nous avons attribué cette vague composite à l'oxydation des nanoparticules de d'argent en oxyde d'argent et en peroxysulfate d'argent. Au balayage retour, on observe la réduction de ces espèces entre 0,470 et 0,138 V vs ECS. Pour des potentiels plus cathodiques (entre 0,000 et -0,600 V vs ECS), on observe deux vagues de réduction composites réversibles. Deux vagues composites sont aussi observées avec les hybrides **1** et **TiO₂@1** dans la même plage de potentiel (figure V-17B). Ces processus sont donc attribués aux vagues redox de **P₈W₄₈**. Nous avons déjà présenté le comportement redox de ce POM en diffusion à pH 1 dans la section II (voir II-4.2). Les deux premières vagues de réduction étaient séparées l'une de l'autre de 0,100 V vs ECS, tandis que la séparation de la troisième et de la quatrième vagues de réduction était d'environ 0,075 V vs ECS. Ces mêmes valeurs sont observées lorsqu'on enregistre le CV de **P₈W₄₈** en diffusion en milieu 0,5 M H₂SO₄, pH = 0,3 (voir figure A4-3 en annexe de ce chapitre). L'incorporation de **P₈W₄₈** dans le polymère **P₁** entraîne donc le rapprochement des deux premières vagues à 4e⁻ observées en diffusion. La troisième et la quatrième vague fusionnent complètement pour donner une vague à 8e⁻. Des comportements analogues avaient déjà été observés par Keita et Nadjo⁷⁰ dans l'étude de l'incorporation de **P₂W₁₈** et **SiW₁₂** dans une matrice de polymère redox ou de polymère conducteur. Ce

phénomène, lié à la différence d'acidité entre la solution d'étude et l'intérieur du film, a été désigné sous le terme d'effet de microenvironnement. Il dépend de la nature du POM incorporé dans le film, de l'acidité du milieu d'étude et de la nature de la matrice. Ainsi, la fusion des deux premières vagues mono-électroniques de P_2W_{18} en une seule vague à deux électrons nécessite une concentration supérieure à 1 M en HCl lorsqu'il est immobilisé dans la polyaniline (**PANI**) et 4 M en HCl lorsqu'une matrice de polyvinylpyridine quaternisée (**QPVP**) est utilisée.⁷⁰ L'étude de SiW_{12} incorporé dans ces polymères nécessite, en comparaison, des concentrations en acide plus élevées (5 M HCl pour la matrice **QPVP**) que celles enregistrées dans le cas de P_2W_{18} .

Pour expliquer ce comportement observé avec P_8W_{48} dans la matrice polymère liquide ionique, on peut donc faire appel aux travaux effectués par Keita et Nadjo.^{70,71} En effet, en utilisant la technique de microscopie confocale, il a été prouvé qu'il y a bien une différence de pH entre l'intérieur du film et la solution, l'intérieur du film étant moins acide que la solution. L'intérieur du film est considéré comme un milieu non aqueux avec une constante diélectrique petite, ce qui modifie les propriétés de protonation de l'assemblage POM-matrice polymère. Nos résultats expérimentaux montrent qu'avec le POM P_8W_{48} et le polymère polyionique **P1**, la fusion des vagues est obtenue avec des concentrations moins fortes que dans le cas des systèmes SiW_{12} et P_2W_{18} associés aux polymères **QPVP** et **PANI**.

Deux autres points importants méritent qu'on s'y attarde lorsqu'on observe les CVs de la figure V-17B:

- les processus redox associés à la réduction réversible des centres Ti^{IV} ne sont pas observés. Ceci peut s'expliquer par la faible quantité de TiO_2 utilisée par rapport au POM et au polymère;
- la présence de TiO_2 et de Ag facilite la réduction du POM incorporé dans la matrice polymère. Avec le TiO_2 (CV du composite **TiO₂@1** en vert), on observe un léger décalage de la deuxième vague composite de réduction vers les potentiels positifs. Ce phénomène est plus flagrant en présence de Ag (CV du composite **Ag@TiO₂@1** en bleu), qui induit un déplacement aussi bien de la deuxième vague cathodique composite, que celle de la première vague de réduction composite vers les potentiels positifs. De plus, en présence de Ag, les courants de pic anodique et cathodique sont environ deux fois plus grands au niveau de la première vague composite. Cet accroissement du courant peut être attribué à une augmentation de la surface électrochimique active du matériau lorsqu'on y dépose Ag. Cette hypothèse soulève cependant d'autres questions: pourquoi n'observe-t-on pas une augmentation du courant capacitif? Pourquoi le courant faradique n'est pas aussi multiplié par

un facteur deux au niveau de la vague composite la plus cathodique? D'autres phénomènes plus complexes entrent probablement en jeu. Le décalage des vagues de réduction vers les potentiels positifs pourrait être associé à une augmentation de la conductivité du film sur l'électrode en présence de Ag.

III-2.6. Proposition du mécanisme de formation des nanostructures Ag⁰

La voltamétrie cyclique, la MET, la DRX et la SPX nous ont permis d'affirmer sans ambiguïté que les nanoparticules de Ag⁰ se formaient par photo-réduction des ions Ag^I en présence de **TiO₂@1**. Cette réaction est donc possible en absence d'un alcool comme donneur sacrificiel d'électrons.

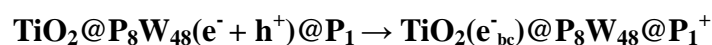
En tenant compte des résultats de la SRD qui montraient que le POM absorbait dans la région du visible lorsqu'il était incorporé dans **P₁**, on peut proposer les chemins réactionnels ci dessous pour la formation de ces nanoparticules de Ag⁰.

- La première étape correspond à la séparation des charges, électrons (e⁻) et trous (h⁺), dans le POM par absorption de photons



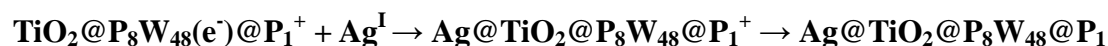
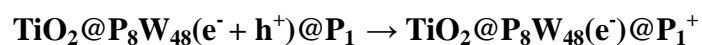
- Par la suite, deux voies sont envisageables:

1) On peut assister à une injection de l'électron généré dans la bande de conduction du TiO₂ et concomitamment à neutralisation des trous h⁺ par des électrons provenant du polymère **P₁**. Le polymère **P₁** porte donc une charge positive supplémentaire. L'électron e⁻_{bc} se trouvant dans la bande de conduction de TiO₂ est enfin utilisé pour la réduction des ions Ag^I. La charge positive portée par le polymère est compensée probablement par les ions phosphate présents dans le milieu, ce qui pourrait expliquer l'excédent d'atomes de phosphore observé en SPX dans le composite **Ag@TiO₂@P₈W₄₈@ P₁**



2) La deuxième possibilité envisageable, après l'absorption des photons par **TiO₂@P₈W₄₈@P₁**, est la neutralisation des trous h⁺ par des électrons provenant du polymère

P₁ suivie par un transfert direct de l'électron e^- du POM à l'ion Ag^I , la charge positive de **P₁** étant compensée par les ions phosphate présents dans le milieu réactionnel.



Toutefois, cette deuxième voie n'incluant pas la participation du TiO_2 doit être moins favorable. Cette hypothèse est supportée par le fait qu'avec le composite **P₈W₄₈@P₁** (matériau non dopé au TiO_2), dans nos conditions expérimentales ($\lambda > 400$ nm; 140 mW.cm⁻²), la cinétique de formation de Ag^0 est très lente, voire même nulle.

III-3. Applications électro-catalytiques des matériaux composites synthétisés

III-3.1. Activité électro-catalytique en milieu basique (réduction du O₂)

À ce jour, le platine Pt/C montre une bonne activité électro-catalytique vis-à-vis de la réaction de grand intérêt qu'est la réaction de réduction de l'oxygène (R.R.O.) en milieux alcalins. Les nanoparticules de Ag supportées sur diverses matrices se positionnent de plus en plus par rapport à d'autres catalyseurs comme de potentiels remplaçant du Pt. En effet, Ag a une activité électro-catalytique relativement élevée et est moins onéreux et plus abondant que Pt. De plus, il est assez stable en milieu basique.⁷² L'activité électro-catalytique de **Ag@TiO₂@1** vis à vis de la R.R.O. est donc évaluée dans ce travail en milieu basique (0,1 M NaOH).

Il est important de préciser qu'étant en milieu basique (pH autour de 13), nous utiliserons les mêmes abréviations qu'en milieu acide par abus de langage. En effet, en diffusion le POM **P₈W₄₈** est stable dans le domaine de pH allant de 0 à 8.⁷ Ainsi, les abréviations **1**, **TiO₂@1** et **Ag@TiO₂@1** (avec **1** = **P₈W₄₈@P₁**) sont toujours utilisées simplement par soucis d'uniformisation, car le POM **P₈W₄₈** est probablement dégradé dans le milieu d'étude.

De même, dans ce milieu, la majorité des travaux décrits dans la littérature utilise l'électrode réversible à hydrogène (ERH) comme électrode de référence. Par soucis de comparaison, tous les potentiels sont mesurés par rapport à ERH. Sa calibration est présentée en annexe de ce chapitre (voir A4-4).

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement électrochimique des nanoparticules de Ag supportés sur **TiO₂@1** en milieu 0,1 M NaOH.

III-3.1.1. Comportement électrochimique de $\text{Ag@TiO}_2@1$ en milieu basique

La réponse électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec $\text{Ag@TiO}_2@1$ dans une solution de NaOH saturée en argon est présentée sur la figure V-19.

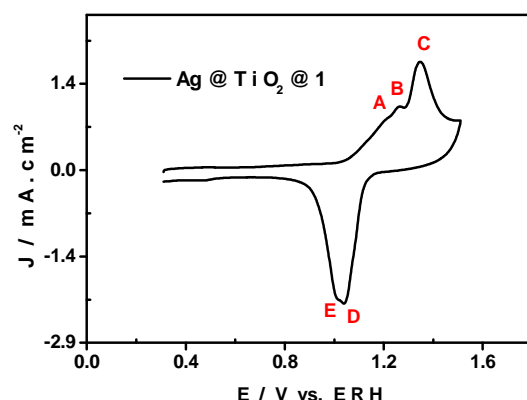


Figure V-18. CV d'une électrode de carbone vitreux modifiée par $\text{Ag@TiO}_2@1$ en milieu 0,1 M NaOH. $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : électrode réversible à hydrogène (ERH).

Cette figure laisse apparaître trois pics d'oxydation entre 1,060 et 1,510 V vs. ERH. Les deux premiers pics, A et B, sont situés respectivement à 1,1205 et 1,261 V vs. ERH, tandis que le pic le plus anodique (C) est situé à 1,367 V vs ERH. Le pic A est associé à la dissolution de Ag qui conduit à la formation d'une monocouche surfacique de Ag_2O ou de AgOH .^{73,74} Les pics B et C sont, quant à eux, associés respectivement à la formation des phases AgOH et Ag_2O en volume (bulk phases).^{73,75,76} Lors du balayage retour, les pics cathodiques D et E, localisés respectivement à 1,037 et 1,015 V vs. ERH, sont associés à l'électro-réduction de ces oxydes et hydroxydes d'argent formés lors du balayage aller.^{73,75} Précisons qu'aucun processus redox associé aux centres W n'a été observé, ce qui suggère que le POM P_8W_{48} est probablement dégradé en milieu 0,1 M NaOH. Cette hypothèse est toutefois à confirmer, puisque l'électrolyte utilisé est très pauvre en protons, ce qui limite fortement la réduction du POM dans ce milieu.

III-3.1.2. Evaluation de l'activité électro-catalytique de $\text{Ag@TiO}_2@1$ pour la R.R.O.

Pour l'étude de la R.R.O., nous avons réduit la plage de potentiel (0,450 à 1,031 V vs. ERH) pour éviter l'interférence de la réduction des oxydes d'argent sur celle du O_2 . La figure V-19 présente les CVs des électrodes de carbone vitreux modifiées par TiO_2 , **1**, $\text{TiO}_2@1$, et

Ag@TiO₂@1 en milieu 0,1 M NaOH saturé en oxygène. Par souci de comparaison, le CV de l'électrode modifiée par **Ag@TiO₂@1** en solution saturée par l'argon est aussi montré.

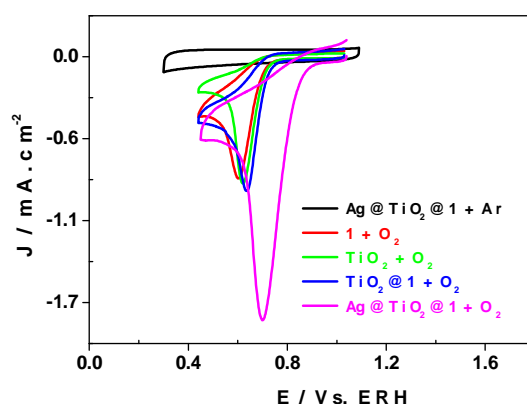


Figure V-19. CVs des électrodes de carbone vitreux modifiée par **Ag@TiO₂@1** (en noir CV sous Ar et en rose CV sous O₂), **1** (en rouge CV sous O₂), **TiO₂** (en vert CV sous O₂), **TiO₂@1** (en bleu CV sous O₂) en milieu 0,1 M NaOH. $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : électrode réversible à hydrogène (ERH).

En prenant comme référence le CV de l'électrode modifiée par **Ag@TiO₂@1** sous atmosphère d'argon, on peut noter clairement que la R.R.O. se produit effectivement sur tous les électrodes modifiées étudiées ici. Le potentiel de début effectif de la R.R.O. (E_{onset}), le potentiel de pic (E_{pc}) et la densité de courant de pic cathodique (J_{pc}) sont les trois principaux paramètres qui peuvent être mesurés sur ces CVs et permettent de comparer les performances de **Ag@TiO₂@1** et ceux de ces composants (**TiO₂**, **1**, **TiO₂@1**). Les valeurs mesurées de ces paramètres sont regroupées dans le tableau V-3 ci-dessous :

Tableau V-3. Comparaison des valeurs de E_{onset} , E_{pc} et J_{pc} mesurées sur les CVs des électrodes de carbone vitreux modifiés par **TiO₂**, **1**, **TiO₂@1** et **Ag@TiO₂@1**. Electrode de référence : ERH.

	$E_{\text{onset}} / \text{V}$	E_{pc} / V	$-J_{\text{pc}} / \text{mA.cm}^{-2}$
TiO₂	0,736	0,620	0,881
1	0,732	0,604	0,854
TiO₂@1	0,752	0,635	0,923
Ag@TiO₂@1	0,914	0,701	1,836

De l'observation de ces valeurs, il ressort que les électrodes modifiées par les matériaux TiO_2 , **1**, et $\text{TiO}_2@1$ présentent globalement les mêmes performances vis-à-vis de la R.R.O.. On note, cependant, un léger avantage pour l'électrode modifiée par $\text{TiO}_2@1$, qui présente les paramètres les plus favorables ($E_{\text{onset}} = 0,752 \text{ V vs. ERH}$, $E_{\text{pc}} = 0,635 \text{ V vs. ERH}$, $J_{\text{pc}} = 1,836 \text{ mA.cm}^{-2}$).

La comparaison des valeurs des paramètres obtenues avec les trois matériaux TiO_2 , **1** et $\text{TiO}_2@1$, avec celles mesurées sur le CV du composite $\text{Ag}@ \text{TiO}_2@1$, montre que la R.R.O. commence à des potentiels plus positifs en présence de nanoparticules de Ag^0 . Ainsi, $\text{Ag}@ \text{TiO}_2@1$ réduit plus facilement le O_2 avec un gain de potentiel allant de 0,162 à 0,182 V par rapport aux hybrides **1** et $\text{TiO}_2@1$. De plus, on observe concomitamment une croissance de la densité de courant de pic cathodique (J_{pc}) d'environ 200 %. Toutes ces observations réunies montrent clairement que l'activité électro-catalytique du matériau composite $\text{Ag}@ \text{TiO}_2@1$ est nettement supérieure à celles des matériaux **1** et $\text{TiO}_2@1$.

III-3.1.3. Influence de la présence du méthanol sur l'activité électro-catalytique de $\text{Ag}@ \text{TiO}_2@1$ pour la R.R.O.

Dans les piles alcalines traditionnelles (utilisant le Pt/C comme cathode), le méthanol, utilisé comme combustible, peut diffuser de l'anode vers la cathode (phénomène appelé *crossover*) avec comme conséquence directe :

- Une réduction de l'activité de la cathode, certains sites actifs du catalyseur étant impliqués dans la réaction d'oxydation du méthanol ;
- Un empoisonnement du catalyseur (platine) par le méthanol du côté de la cathode, d'où une réduction de l'activité catalytique.

L'activité électro-catalytique de $\text{Ag}@ \text{TiO}_2@1$ pour la R.R.O. en présence de méthanol a donc été évaluée.

La figure V-20 présente les CVs d'une électrode de carbone vitreux modifiée par $\text{Ag}@ \text{TiO}_2@1$ en milieu 0,1 M NaOH saturé avec O_2 , en absence et en présence de 0,5 M de méthanol.

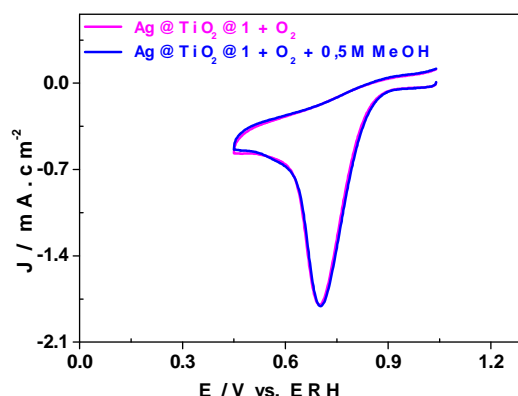


Figure V-20. CVs obtenus avec des électrodes de carbone vitreux modifiées par Ag@TiO₂@1 en milieu 0,1 M NaOH saturé en oxygène en absence (en rose) et en présence de 0,5 M de méthanol (en bleu). $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : électrode réversible à hydrogène (ERH).

Il ressort de l'observation de la figure V-21 que le méthanol n'a aucun effet négatif sur le pouvoir électro-catalytique de Ag@TiO₂@1 vis-à-vis de la R.R.O.. Ce résultat reste valable pour des cyclages prolongés en présence de méthanol. En effet, nous n'avons observé aucune différence notable en comparant le premier et le vingtième CV de Ag@TiO₂@1 en présence du méthanol en milieu 0,1 M NaOH saturé avec O₂. Ces résultats indiquent clairement que les propriétés de surface des nanoparticules de Ag⁰ sont maintenues en présence du méthanol. La présence du TiO₂ dans le matériau catalytique peut aussi expliquer cette tolérance au méthanol. Effet, L. TIMPERMAN⁴⁵ avait déjà mis en évidence, lors de sa thèse, une amélioration de la tolérance du platine lorsqu'il est déposé sur le composite TiO₂/C (le catalyseur est Ag@TiO₂/C) par rapport au Pt/C.

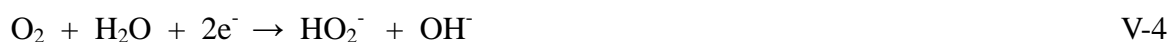
III-3.1.4. Identification des produits de la R.R.O.

La réduction du O₂ dans les solutions alcalines procède par deux voies principales :^{73,77}

- un mécanisme direct, à quatre électrons, mettant en jeu la transformation direct du O₂ en ions OH⁻ (équation V-3)

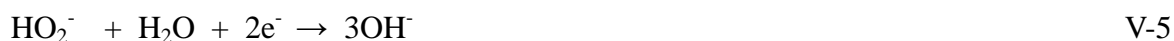


- ou un mécanisme à deux électrons (équation V-4)



l'ion HO₂⁻ pouvant être à son tour réduit en OH⁻, comme le montre l'équation V-5, ou se

décomposer en OH^- et O_2 (équation V-6).



Dans le but de déterminer laquelle des deux voies mentionnées ci-dessus intervient au niveau de la surface du catalyseur, nous avons enregistré des voltamogrammes à balayage linéaire avec des électrodes de disque tournantes modifiées par **Ag@TiO₂@1**. Les caractéristiques densités de courant-potentiel pour la R.R.O. par **Ag@TiO₂@1** sont représentées dans la figure V-21 pour différentes vitesses de rotation de l'électrode (ω).

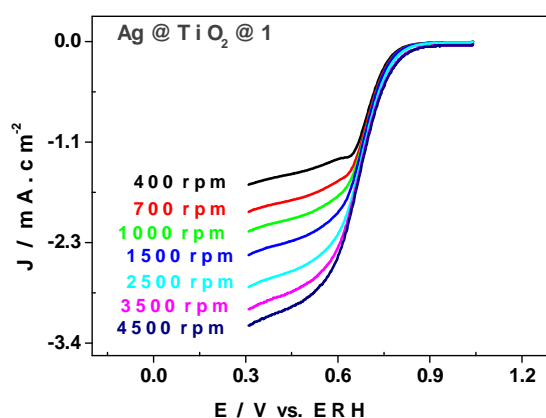


Figure V-21. Voltamogrammes linéaires de réduction du dioxygène par le catalyseur **Ag@TiO₂@1** en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (ω) : 400, 700, 1000, 1500, 2500, 3500, 4500 rpm, en milieu 0,5 M NaOH saturé en oxygène, enregistrés à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de référence : ERH.

Ces courbes de réduction du O_2 se décomposent en trois parties soient:

- Pour de faibles surtensions, des potentiels compris entre 0,850 et 0,900 V vs. ERH, les densités de courant sont indépendantes du potentiel et de la vitesse de rotation de l'électrode, il s'agit du domaine d'activation ;
- Pour de fortes surtensions, à des potentiels inférieurs à 0,55 V vs. ERH, les densités de courant varient avec la vitesse de rotation de l'électrode, mais faiblement avec le potentiel, ce qui se caractérise par un plateau, il s'agit du domaine de transport de matière (ou zone de diffusion) ;
- Entre ces deux domaines, se trouve la zone de contrôle mixte : activation –diffusion

L'équation de Koutecky-Levich (Voir A4-5 en annexe de ce chapitre pour plus de détails) permet de calculer le nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction du O_2 .⁷⁸

Pour cela, des droites représentant l'inverse de la densité de courant en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode sont tracées. Ces droites, appelées droites de Koutecky-Levich, sont présentées dans la figure V-22. Elles sont tracées dans une gamme de potentiel correspondant à la zone de diffusion.

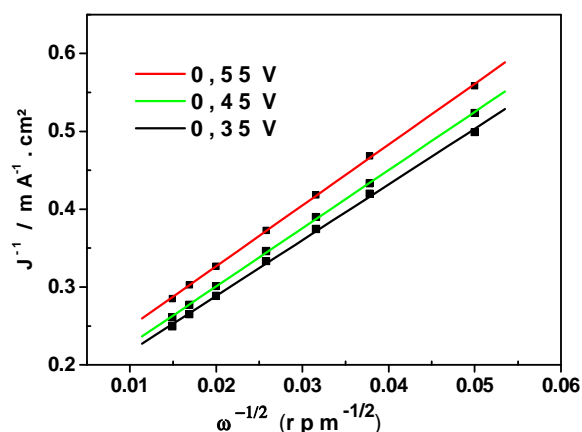


Figure V-22. Droites de Koutecky-Levich, déduites des courbes de réduction de l'oxygène par $\text{Ag@TiO}_2\text{@1}$ (figure V-21), à différentes valeurs de potentiel (0,35 ; 0,45 et 0,55 V vs. ERH).

Le nombre d'électrons échangés a alors pu être déterminé par la pente de ces courbes. Les résultats sont présentés dans le tableau V-4.

Tableau V-4 : Nombre moyen d'électrons échangés lors de la réaction de réduction du dioxygène par $\text{Ag@TiO}_2\text{@1}$ en milieu 0,1 M NaOH à différents valeurs de potentiel.

Potentiel (V vs. ERH)	Nombre d'électron échangés
0,35	3,89
0,45	3,77
0,55	3,64

Au vue de ces résultats, il apparait que le nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction du O_2 sur le catalyseur $\text{Ag@TiO}_2\text{@1}$ est proche de 4. Ce processus met donc en jeu un mécanisme direct de la réduction du O_2 en OH^- , ou la succession rapide des deux mécanismes à 2 électrons en ayant pour intermédiaire la formation du HO_2^- .

III-3.1.5. Evaluation de la durabilité du catalyseur $\text{Ag@TiO}_2@1$

La durabilité des électrocatalyseurs dans les piles à combustible et/ou les batteries est l'une des préoccupations actuelles des chercheurs et des industriels. Pour évaluer la durabilité du système $\text{Ag@TiO}_2@1$, le courant de réduction du O_2 à 0,55 V vs ERH sur ce matériau a été suivi au cours du temps par chronoampérométrie. L'atténuation de ce courant au cours du temps est comparée à celle d'un catalyseur comme Pt/C (contenant 10 % de charge en Platine). Les courbes obtenues sont présentées ci dessous (figure V-23).

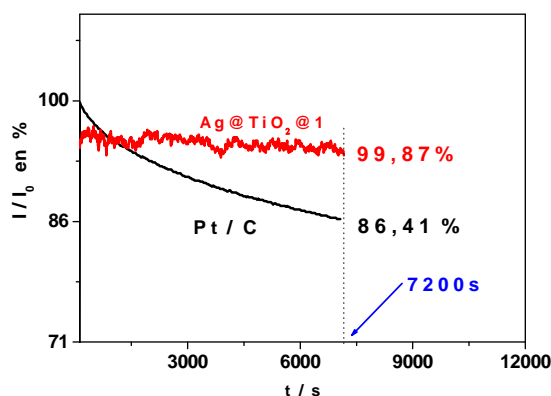


Figure V-23. Réponse chronoampérométrique au cours du temps des électrodes de carbone vitreux modifiées par $\text{Ag@TiO}_2@1$ (courbe en rouge) et Pt/C (courbe en noir) à 0,55 V vs. ERH en milieu 0,1 M NaOH saturé par du O_2 . Vitesse de rotation de l'électrode: 2500 rpm.

Sur une durée d'environ 2 heures, le catalyseur $\text{Ag@TiO}_2@1$ montre une durabilité remarquable, avec moins d'un pourcent de perte du courant initiale. Pendant le même temps, on enregistre une atténuation d'environ 14 % avec le catalyseur commercial Pt/C. Ce résultat démontre clairement que le matériau hybride $\text{Ag@TiO}_2@1$ présente une durabilité supérieure à celle des catalyseurs commerciaux à base de Pt.

III-3.1.6. Evaluation de la stabilité du POM dans le $\text{Ag@TiO}_2@1$ en milieu alcalin

A ce niveau, nous nous sommes posé la question de savoir si l'incorporation du POM dans le polymère P_1 améliorerait sa stabilité dans le milieu alcalin. En effet, les POMs sont connus pour être de bons catalyseurs pour la R.R.O.. L'activité catalytique observée avec les nanoparticules de Ag supportés sur $\text{TiO}_2@1$ serait-elle due à un effet synergique entre Ag et P_8W_{48} ?

Pour répondre à cette question, nous avons comparé les CVs du matériau **Ag@TiO₂@1** dans 0,5 M H₂SO₄ avant et après catalyse de la réduction du O₂ en milieu alcalin (figure V-24).

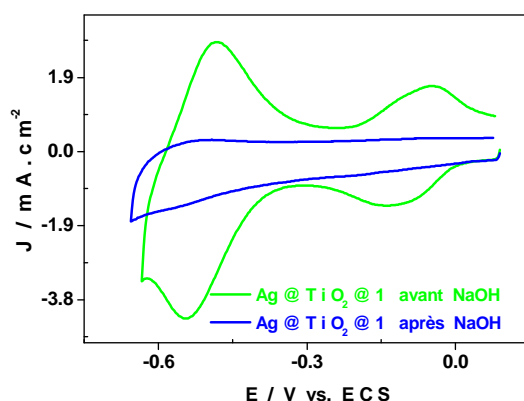


Figure V-24. CVs d'une électrode de carbone vitreux modifiée par **Ag@TiO₂@1** en milieu 0,5 M H₂SO₄ avant immersion dans 0,1 M NaOH (en vert), et après avoir plongé dans 0,1 M NaOH (en bleu). $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : ECS.

De l'observation de la figure V-25, il ressort qu'après réduction du O₂ en milieu alcalin par le matériau **Ag@TiO₂@1**, le POM **P₈W₄₈** est dégradé, ce qui se traduit sur le CV de **Ag@TiO₂@1** dans 0,5 M H₂SO₄ (milieu dans lequel il est très stable) par une disparition totale des vagues redox associées aux centres W. Cette dégradation du POM n'affecte cependant pas les performances catalytiques de **Ag@TiO₂@1**, comme le témoigne la faible atténuation du courant catalytique observée après deux heures en chronoampérométrie. L'activité catalytique du matériau **Ag@TiO₂@1** pour la R.R.O. ne saurait donc être attribuée à un effet synergique du POM **P₈W₄₈** et Ag.

Ce résultat nous a inspiré pour l'utilisation du matériau **Ag@TiO₂@1** comme électro-catalyseur en milieu acide, où le POM est très stable. L'idée est que les substrats très difficiles à réduire par les POMs, comme les ions nitrates, puissent être activés sur les surfaces de Ag et être réduits au niveau des vagues pluri-électroniques de **P₈W₄₈**.

III-3.2. Activité électro-catalytique en milieu acide (réduction du NO₃⁻)

D'après plusieurs travaux de la littérature, l'argent peut être utilisé pour la réduction électro-catalytique des ions NO₃⁻. Cependant, la majorité des travaux publiés se focalisent sur cette réaction mais en milieu basique.^{79,80} Cet engouement est certainement dû au fait que l'argent

présente de bonnes performances électro-catalytiques en milieu alcalin. Les POMs sont, de leur côté, de bons catalyseurs en milieu acide pour substrats comme le H^+ , le O_2 , le NO_2^- ..., mais sont pour la plupart inefficaces vis-à-vis de la réduction électro-catalytique NO_3^- .

Nous avons donc évalué l'activité électro-catalytique du matériau **Ag@TiO₂@1** vis-à-vis de la réduction du NO_3^- en milieu acide 0,5 M H_2SO_4 (voir figure V-25 ci-dessous).

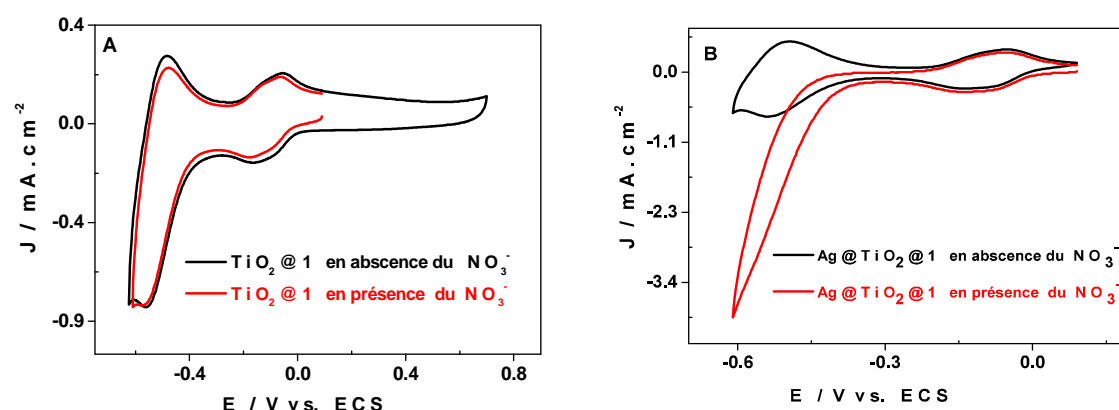


Figure V-25. CVs obtenus avec des électrodes de carbone vitreux modifiées par A) $TiO_2@1$ et B) $Ag@TiO_2@1$, en milieu 0,5 M H_2SO_4 en absence (courbe en noir) et en présence de 50 mM de NO_3^- (couleur rouge). Electrode de référence : ECS. $V = 10\text{ mV.s}^{-1}$

L'allure du CV de l'hybride **TiO₂@1** (figure V-26A) en milieu 0,5 M H_2SO_4 demeure inchangée en présence du NO_3^- , tandis qu'on observe une augmentation drastique du courant cathodique de la deuxième vague composite à 8 électrons du POM **P₈W₄₈** lorsque **Ag@TiO₂@1** est immobilisé à l'électrode de carbone vitreux (figure V-26B). Cet accroissement du courant indique clairement que, contrairement à **TiO₂@1**, le matériau **Ag@TiO₂@1** est un électro-catalyseur pour la réduction des ions NO_3^- en milieu acide. Le potentiel de début de réduction des ions NO_3^- coïncidant avec celui de la seconde vague composite de **P₈W₄₈** nous laisse penser qu'en milieu acide il y aurait effectivement un effet synergique entre **P₈W₄₈** et les nanoparticules de Ag pour la réduction électro-catalytique du NO_3^- . Pour confirmer cette hypothèse, il aurait fallu comparer l'activité électro-catalytique de **Ag@TiO₂@1** avec celle de son homologue ne contenant pas le POM **P₈W₄₈**, i.e **Ag@TiO₂@P₁**. TiO_2 n'étant pas photo-actif sous lumière visible, l'obtention d'un pareil hybride dans nos conditions de synthèse est impossible. Dans tous les cas, à notre connaissance, il s'agit du premier exemple d'un matériau à base de Ag et de POM efficace

pour la réduction électro-catalytique des ions NO_3^- .

Lors de la réduction des ions NO_3^- , nous avons observé l'apparition des bulles de gaz à la surface de l'électrode de carbone vitreux modifiée par $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{P}_1$. Ces bulles pourraient être dues à la production d'espèces gazeuses telles que NO , N_2 ou N_2O . Pour identifier ces produits gazeux, un spectromètre de masse couplée à la cellule électrochimique a été utilisé. La sonde du spectromètre de masse, étant positionnée tout près de la surface de l'électrode modifiée, nous permet ainsi de suivre en temps réel la formation de ces produits gazeux, même en très faible quantité.

Le CV de $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{P}_1$ à 2 mV.s^{-1} en milieu $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, en présence du NO_3^- , est présenté dans la figure V-26A. La figure V-26B montre, quant à elle, les variations de pression des gaz de masses 28 (N_2), 30 (NO), 44 (N_2O) et 46 (NO_2) au niveau de l'électrode lors du tracé du CV de la figure V-26A.

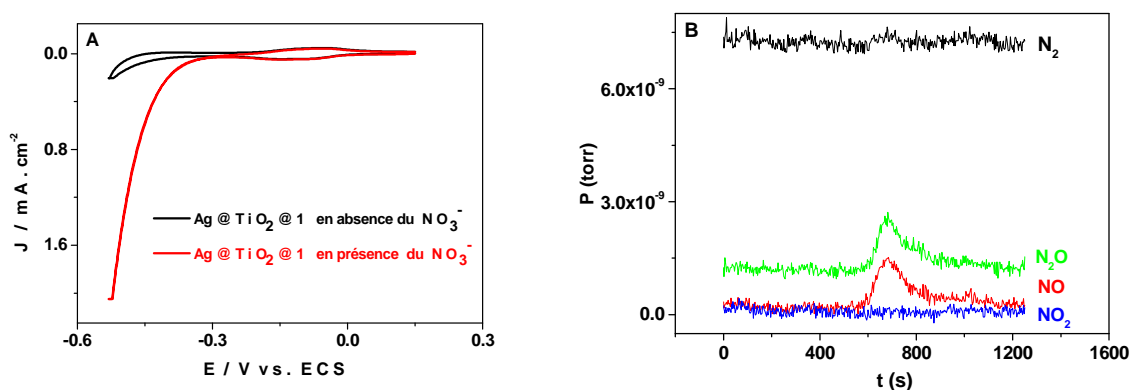


Figure V-26. (A) CVs obtenus avec des électrodes de carbone vitreux modifiées par $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{P}_1$, en milieu $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, en absence (courbe en noir) et en présence de 50 mM de NO_3^- (courbe rouge). Electrode de référence : ECS. $V = 2 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Suivi, en fonction du temps, des variations de pression de NO ($m/z=30$), N_2 ($m/z=28$), N_2O ($m/z=44$) et NO_2 ($m/z=46$) enregistrées simultanément avec le tracé du CV en A) dans un spectromètre de masse.

L'observation de ces figures montre que seules les pressions de NO et N_2O augmentent au cours de la réduction du NO_3^- par $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{P}_1$. Ces résultats indiquent clairement que ces bulles observées au niveau de l'électrode étaient dues à la production des deux espèces gazeuses NO et N_2O .

Conclusion

L'objectif de ce travail était de synthétiser et de caractériser de nouveaux matériaux, à base de **POMs**, pour l'énergie et l'environnement. Le POM sélectionné (**P₈W₄₈** qui est un réactif vert), avec de nombreux centres métalliques et sa capacité à accumuler et restituer un grand nombre d'électrons sans changer de structure, représente un candidat idéal pour réaliser les processus électro-catalytiques et photo-catalytiques nécessitant plusieurs électrons.

Dans un premier temps, nous l'avons associé à une matrice verte (polymère liquide ionique) dans le but de former des systèmes insolubles dans l'eau et photosensibles sous lumière visible. Un tel résultat traduirait un notable gain d'énergie, tout en permettant de réaliser des processus catalytiques en phase hétérogène. Les résultats de la caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier montrent que le complexe inorganique est immobilisé dans la matrice organique. La spectroscopie en réflectance diffuse indique une grande amélioration de la photo-sensibilité de **P₈W₄₈** dans le matériau hybride. L'hybride **P₈W₄₈@P₁** (qui est facilement recyclable) a montré une grande efficacité dans la destruction photo-catalytique sous lumière visible de l'**AO7** comparés à d'autres hybrides **POM@P_i**. Les résultats observés avec ces **POM@P_i** sont importants car il s'agit des premiers systèmes hétérogènes à base de POM photosensibles sous lumière visible.

Dans un deuxième temps, le matériau **P₈W₄₈@P₁** (abrégé **1** dans ce travail) a été dopé par le TiO₂ et le matériau résultant (**TiO₂@1**) présente une photo-activité améliorée sous lumière visible. Il a ainsi été utilisé pour la synthèse sous irradiation visible des nanoparticules de Ag⁰ en absence d'alcool comme donneur sacrificiel d'électrons, comme c'est généralement le cas avec les POMs. En milieu basique, le composite obtenu (**Ag@TiO₂@1**) présente une bonne activité électro-catalytique pour la réduction du O₂. Le nombre d'électrons échangés lors de cette réaction sur le catalyseur **Ag@TiO₂@1** est proche de 4. De plus, sa durabilité est meilleure que celle du catalyseur commercial **Pt/C** (10 % de charge en Pt). Pour terminer, nous avons montré que le composite **Ag@TiO₂@1** pouvait réduire, en milieu acide, les ions NO₃⁻, avec comme produits gazeux le N₂O et NO. Ce résultat est important, car généralement, l'activité électro-catalytique de Ag est limitée en milieu acide. De plus, très peu de POMs présentent une activité électro-catalytique pour la réduction des ions NO₃⁻.

Ces matériaux, étant synthétisés dans les conditions de chimie verte, ouvrent ainsi la voie à des applications respectueuses de l'environnement telles que la dégradation des colorants dans les eaux usées et l'application dans les procédés photo-électro-catalytiques.

Références bibliographiques

- (1) Biboum, R. N.; Doungmene, F.; Keita, B.; de Oliveira, P.; Nadjo, L.; Lepoittevin, B.; Roger, P.; Brisset, F.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Mbomekalle, I. M.; Pichon, C.; Yin, P.; Liu, T.; Contant, R. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 319.
- (2) Nocera, D. G. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 387.
- (3) Hiskia, A.; Mylonas, A.; Papaconstantinou, E. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 62.
- (4) Papaconstantinou, E. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 1.
- (5) Hill, L. C. (ed.) *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 1.
- (6) Contant, R.; Teze, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4610.
- (7) Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 720.
- (8) Ahmed, I.; Wang, X.; Boualili, N.; Xu, H.; Farha, R.; Goldmann, M.; Ruhlmann, L. *Appl. Catal., A* **2012**, *447-448*, 89.
- (9) Niu, C.-H.; Wu, Y.; Wang, Z.-P.; Li, Z.; Li, R. *Yingyong Huaxue* **2007**, *24*, 786.
- (10) Triantis, T.; Troupis, A.; Gkika, E.; Alexakos, G.; Boukos, N.; Papaconstantinou, E.; Hiskia, A. *Catal. Today* **2009**, *144*, 2.
- (11) Troupis, A.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 851.
- (12) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1911.
- (13) Mbomekalle, I.-M.; Lu, Y. W.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 893.
- (14) Ciabrini, J. P.; Contant, R.; Fruchart, J. M. *Polyhedron* **1983**, *2*, 1229.
- (15) Amajjahe, S.; Ritter, H. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *41*, 716.
- (16) Jazkewitsch, O.; Ritter, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1554.
- (17) Yan, F.; Texter, J. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2006**, 2696.
- (18) Tang, H.; Tang, J.; Ding, S.; Radosz, M.; Shen, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1432.
- (19) Mori, H.; Yahagi, M.; Endo, T. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *42*, 8082.
- (20) Thouvenot, R.; Fournier, M.; Franck, R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 598.
- (21) He, T.; Yao, J. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, *51*, 810.
- (22) Keita, B.; Nadjo, L. *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *22*, 77.
- (23) Troupis, A.; Triantis, T. M.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal., B* **2009**, *86*, 98.
- (24) Tao, X.; Liu, B.; Hou, Q.; Xu, H.; Chen, J.-F. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 306.
- (25) Yang, H.; Liu, T.; Cao, M.; Li, H.; Gao, S.; Cao, R. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, *46*, 2429.
- (26) Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18.
- (27) Schmid, G.; Maihack, V.; Lantermann, F.; Peschel, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 589.
- (28) Dahl, J. A.; Maddux, B. L. S.; Hutchison, J. E. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *107*, 2228.
- (29) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- (30) Panziera, N.; Pertici, P.; Barazzzone, L.; Caporusso, A. M.; Vitulli, G.; Salvadori, P.; Borsacchi, S.; Geppi, M.; Veracini, C. A.; Martra, G.; Bertinetti, L. *J. Catal.* **2007**, *246*, 351.
- (31) Centomo, P.; Zecca, M.; Lora, S.; Vitulli, G.; Caporusso, A. M.; Tropeano, M. L.; Milone, C.; Galvagno, S.; Corain, B. *J. Catal.* **2005**, *229*, 283.

- (32) Boisselier, E.; Diallo, A. K.; Salmon, L.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, 4819.
- (33) Garcia-Martinez, J. C.; Lezutekong, R.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5097.
- (34) Knecht, M. R.; Garcia-Martinez, J. C.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2005**, 21, 11981.
- (35) Zhang, X.; Geng, Y.; Han, B.; Ying, M.-Y.; Huang, M.-Y.; Jiang, Y.-Y. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, 12, 642.
- (36) Bandini, M.; Luque, R.; Budarin, V.; Macquarrie, D. J. *Tetrahedron* **2005**, 61, 9860.
- (37) Chen, C.; Lei, P.; Ji, H.; Ma, W.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 329.
- (38) Gu, C.; Shannon, C. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 262, 185.
- (39) Jin, H.; Wu, Q.; Pang, W. J. *Hazard. Mater.* **2007**, 141, 123.
- (40) Li, D.; Gu, C.; Guo, C.; Hu, C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 385, 55.
- (41) Wang, S.-M.; Liu, L.; Chen, W.-L.; Su, Z.-M.; Wang, E.-B.; Li, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 150.
- (42) Wang, S.-M.; Liu, L.; Chen, W.-L.; Wang, E.-B.; Su, Z.-M. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2691.
- (43) Xu, Q.; Yang, C. *Huaxue Xuebao* **2012**, 70, 392.
- (44) Yang, Y.; Guo, Y.; Hu, C.; Wang, E. *Appl. Catal., A* **2003**, 252, 305.
- (45) Timperman, L. thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2006.
- (46) Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 170.
- (47) Chen, B. H.; White, J. M. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3534.
- (48) Ueckert, T.; Lamber, R.; Jaeger, N. I.; Schubert, U. *Appl. Catal., A* **1997**, 155, 75.
- (49) Fu, Q.; Wagner, T. *Surf. Sci. Rep.* **2007**, 62, 431.
- (50) Willsau, J.; Heitbaum, J. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, 161, 93.
- (51) Manzo-Robledo, A.; Boucher, A. C.; Pastor, E.; Alonso-Vante, N. *Fuel Cells (Weinheim, Ger.)* **2003**, 2, 109.
- (52) Wipke, K.; Sprik, S.; Kurtz, J.; Garbak, J. *ECS Trans.* **2008**, 16, 173.
- (53) Kinoshita, K. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*; 1st ed.; Wileyinterscience: New-York, 1988.
- (54) von Kraemer, S.; Wikander, K.; Lindbergh, G.; Lundblad, A.; Palmqvist, A. E. C. *J. Power Sources* **2008**, 180, 185.
- (55) Mentus, S. V. *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 27.
- (56) Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2003**, 3, 675.
- (57) Blankenship, R. E.; Tiede, D. M.; Barber, J.; Brudvig, G. W.; Fleming, G.; Ghirardi, M.; Gunner, M. R.; Junge, W.; Kramer, D. M.; Melis, A.; Moore, T. A.; Moser, C. C.; Nocera, D. G.; Nozik, A. J.; Ort, D. R.; Parson, W. W.; Prince, R. C.; Sayre, R. T. *Science (New York, N.Y.)* **2011**, 332, 805.
- (58) Yoon, M.; Chang, J. A.; Kim, Y.; Choi, J. R.; Kim, K.; Lee, S. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2539.
- (59) Fox, M. A.; Cardona, R.; Gaillard, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6347.
- (60) Liu, X.-Y.; Chen, G.-X.; Su, C.-M. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 363, 84.
- (61) Bubacz, K.; Tryba, B.; Morawski, A. W. *Mater. Res. Bull.* **2012**, 47, 3697.
- (62) Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction (3rd Edition)*; Prentice Hall, 2001.
- (63) Mitchell, S. G.; Streb, C.; Miras, H. N.; Boyd, T.; Long, D.-L.; Cronin, L. *Nat Chem* **2010**, 2, 308.
- (64) Ferraria, A. M.; Carapeto, A. P.; Botelho do Rego, A. M. *Vacuum* **2012**, 86, 1988.
- (65) Burrige, K.; Johnston, J.; Borrmann, T. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 734.
- (66) Pol, V. G.; Srivastava, D. N.; Palchik, O.; Palchik, V.; Slifkin, M. A.; Weiss, A. M.; Gedanken, A. *Langmuir* **2002**, 18, 3352.

- (67) Battocchio, C.; Fratoddi, I.; Fontana, L.; Bodo, E.; Porcaro, F.; Meneghini, C.; Pis, I.; Nappini, S.; Mobilio, S.; Russo, M. V.; Polzonetti, G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 11719.
- (68) Bowering, N.; Croston, D.; Harrison, P. G.; Walker, G. S. *International Journal of Photoenergy* **2007**, 2007.
- (69) Briggs, G. W. D.; Dugdale, I.; Wynne-Jones, W. F. K. *Electrochimica Acta* **1961**, *4*, 55.
- (70) Mahmoud, A.; Keita, B.; Nadjio, L.; Oung, O.; Contant, R.; Brown, S.; de Kouchkovsky, Y. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *463*, 129.
- (71) Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjio, L.; Contant, R. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *381*, 243.
- (72) Chung, H. T.; Won, J. H.; Zelenay, P. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1922.
- (73) Liu, R.; Yu, X.; Zhang, G.; Zhang, S.; Cao, H.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Keita, B.; Zhi, L. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11961.
- (74) Gomez Becerra, J.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 1431.
- (75) Hur, T. U.; Chung, W. S. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A179.
- (76) Guo, J.; Hsu, A.; Chu, D.; Chen, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4324.
- (77) Yeager, E. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1527.
- (78) Wang, S.; Yu, D.; Dai, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5182.
- (79) Kim, D.; Goldberg, I. B.; Judy, J. W. *Analyst (Cambridge, U. K.)* **2007**, *132*, 350.
- (80) Tsai, M.-C.; Zhuang, D.-X.; Chen, P.-Y. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 1019.

Liste des tableaux

Tableau V-1. Structures et abréviations des supports utilisés.....	160
Tableau V-2. Taux de conversion de l'AO7 après une heure d'irradiation ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 765 W.m^{-2}) en fonction de la nature du polymère utilisé comme support.....	171
Tableau V-3. Comparaison des valeurs de E_{onset} , E_{pc} et J_{pc} mesurées sur les CVs des électrodes de carbone vitreux modifiés par TiO_2 , 1, $\text{TiO}_2@1$ et $\text{Ag}@\text{TiO}_2@1$. Electrode de référence : ERH.	190
Tableau V-4 : Nombre moyen d'électrons échangés lors de la réaction de réduction du dioxygène par $\text{Ag}@\text{TiO}_2@1$ en milieu 0,1 M NaOH à différents valeurs de potentiel.	194

Liste des figures

Figure V-1. Formation de l'espèce cyclique P_8W_{48}	158
Figure V-2. Courbes ATG de (a) P_8W_{48} , (b) $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ et (c) P_1 . Vitesse de chauffage: 5°C.min^{-1} sous atmosphère d'argon.	162
Figure V-3. Spectro-électrochimie d'une solution 0,2 mM de P_8W_{48} dans HCl pH = 1. A) Voltamogramme cyclique obtenu à 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS ; B) Spectre UV-visible-proche-infrarouge de la forme oxydée et de la forme réduite à 8 électrons.....	163
Figure V-4. Spectres IRTF de P_1 (en bleu), de P_8W_{48} (en noir) et $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ (en rouge).....	164
Figure V-5. Spectres SRD de A) P_8W_{48} , P_1 et $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$; B) $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{M}_1$, $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{M}_2$ et $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{M}_3$. Spectres enregistrés 5 jours après leur synthèse.	165
Figure V-6. Spectres SRD de H_2W_{12} et $\text{H}_2\text{W}_{12}@\text{P}_1$. Spectres enregistrés 5 jours après leur préparation.	166
Figure V-7. A) Variation du spectre d'absorption UV-visible de l'AO7 (0,05 mM), sous agitation, en présence de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ (2 mg.mL^{-1}). B) Spectres SRD de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ et $\text{AO7}@\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$	167
Figure V-8. A) Variation temporelle du spectre de l'AO7 (0,05 mM) en présence de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ ($0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) en solution oxygénée HCl pH = 1 sous irradiation visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 265 mW.cm^{-2}) ; B) cinétique de dégradation de l'AO7 (0,05 mM) en présence de $\text{P}_8\text{W}_{48}@\text{P}_1$ ($0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) sous lumière visible en milieu HCl pH 1 oxygéné (courbe en noir) et en milieu HCl pH = 1 aéré (courbe en rouge).	168
Figure V-9. Comparaison de l'efficacité de P_1 , P_8W_{48} , des hybrides à base de monomère et de polymère lors de la dégradation sous lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 265 mW.cm^{-2}) de l'AO7 (0,05 mM) en milieu oxygéné HCl pH 1. La concentration du catalyseur était de 2 mg.mL^{-1}	170
Figure V-10. Influence de la nature du polymère dans la dégradation photo-catalytique sous lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 265 mW.cm^{-2}), en milieu HCl pH 1, de l'AO7 (0,05 mM). La concentration du catalyseur était de 2 mg.mL^{-1}	170
Figure V-11. Influence de la nature du POM sur la cinétique de dégradation sous lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$; 265 mW cm^{-2}) de l'AO7 0,05 mM, en solution oxygénée HCl pH 1. La concentration du catalyseur était de 2 mg.mL^{-1}	171
Figure V-12. Solution de $\text{TiO}_2@1 + \text{Ag}^+$ avant irradiation (coloration blanche) et après irradiation par la lumière visible, $\lambda > 400 \text{ nm}$, 140 mW.cm^{-2} (coloration jaune).	177

Figure V-13. Spectres SRD de P_1 (vert), TiO_2 (noir), P_8W_{48} (bleu), 1 (rose) et $1@TiO_2$ (rouge), avec 1 = $P_8W_{48}@P_1$. Spectres enregistrés immédiatement après la synthèse de chaque produit.....	177
Figure V-14. Diffractogrammes DRX de P_8W_{48} (marron), 1 (vert), TiO_2 (rose), $TiO_2@1$ (rouge) et $Ag@1@TiO_2$ (rouge), avec 1 = $P_8W_{48}@P_1$. A = anatase ; R = rutile.....	180
Figure V-15. Image MET de $Ag@TiO_2@1$	181
Figure V-16. Spectres SPX de $Ag@TiO_2@1$ (A) comprenant tous les éléments et (B) limité au doublet 3d de Ag.....	183
Figure V-17. Réponses électrochimiques en milieu 0,5 M H_2SO_4 pH 0,3 d'une électrode de carbone vitreux modifiée par : A) $Ag@TiO_2@1$ (CV complet) à $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; B) $Ag@TiO_2@1$ (bleu), $TiO_2@1$ (vert), 1 (rouge), TiO_2 (noir), avec les CVs restreints aux processus redox de W et Ti, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : ECS.	185
Figure V-18. CV d'une électrode de carbone vitreux modifiée par $Ag@TiO_2@1$ en milieu 0,1 M NaOH. $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : électrode réversible à hydrogène (ERH).....	189
Figure V-19. CVs des électrodes de carbone vitreux modifiée par $Ag@TiO_2@1$ (en noir CV sous Ar et en rose CV sous O_2), 1 (en rouge CV sous O_2), TiO_2 (en vert CV sous O_2), $TiO_2@1$ (en bleu CV sous O_2) en milieu 0,1 M NaOH. $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : électrode réversible à hydrogène (ERH).	190
Figure V-20. CVs obtenus avec des électrodes de carbone vitreux modifiées par $Ag@TiO_2@1$ en milieu 0,1 M NaOH saturé en oxygène en absence (en rose) et en présence de 0,5 M de méthanol (en bleu). $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : électrode réversible à hydrogène (ERH).	192
Figure V-21. Voltamogrammes linéaires de réduction du dioxygène par le catalyseur $Ag@TiO_2@1$ en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (ω) : 400, 700, 1000, 1500, 2500, 3500, 4500 rpm, en milieu 0,5 M NaOH saturé en oxygène, enregistrés à 10 mV.s^{-1} . Electrode de référence : ERH.	193
Figure V-22. Droites de Koutecky-Levich, déduites des courbes de réduction de l'oxygène par $Ag@TiO_2@1$ (figure V-21), à différentes valeurs de potentiel (0,35 ; 0,45 et 0,55 V vs. ERH).	194
Figure V-23. Réponse chronoampérométrique au cours du temps des électrodes de carbone vitreux modifiées par $Ag@TiO_2@1$ (courbe en rouge) et Pt/C (courbe en noir) à 0,55 V vs. ERH en milieu 0,1 M NaOH saturé par du O_2 . Vitesse de rotation de l'électrode: 2500 rpm.....	195
Figure V-24. CVs d'une électrode de carbone vitreux modifiées par $Ag@TiO_2@1$ en milieu 0,5 M H_2SO_4 avant immersion dans 0,1 M NaOH (en vert), et après avoir plongé dans 0,1 M NaOH (en bleu). $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de référence : ECS.	196
Figure V-25. CVs obtenus avec des électrodes de carbone vitreux modifiées par A) $TiO_2@1$ et B) $Ag@TiO_2@1$, en milieu 0,5 M H_2SO_4 en absence (courbe en noir) et en présence de 50 mM de NO_3^- (couleur rouge). Electrode de référence : ECS. $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$	197
Figure V-26. (A) CVs obtenus avec des électrodes de carbone vitreux modifiées par $Ag@TiO_2@1$, en milieu 0,5 M H_2SO_4 , en absence (courbe en noir) et en présence de 50 mM de NO_3^- (courbe rouge). Electrode de référence : ECS. $V = 2 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Suivi, en fonction du temps, des variations de pression de NO ($m/z=30$), N_2 ($m/z=28$), N_2O ($m/z=44$) et NO_2 ($m/z=46$) enregistrées simultanément avec le tracé du CV en A) dans un spectromètre de masse.	198

Annexe 4

A4-1. Spectre EDX et cliché MET de Ag@1@TiO₂.

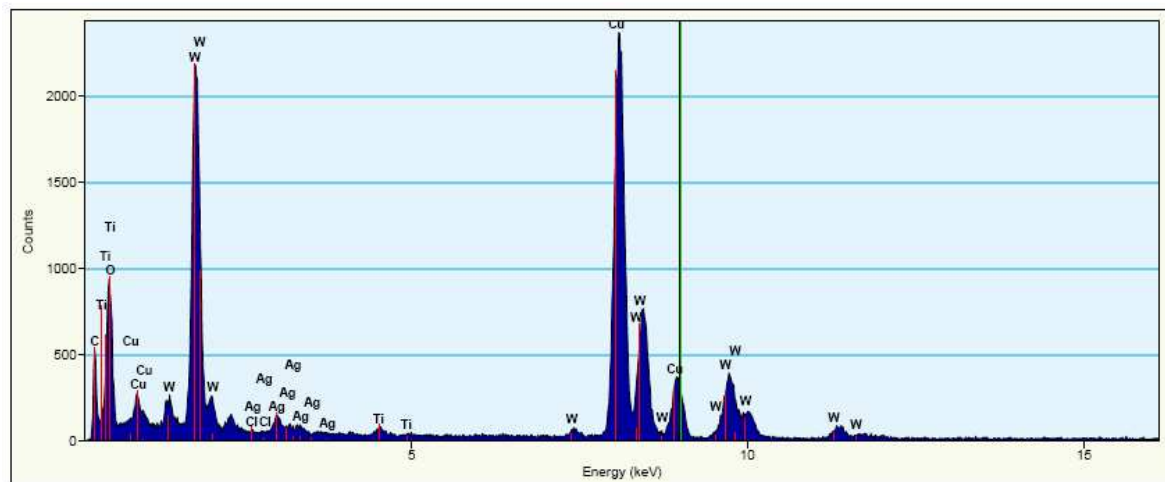


Figure A4-1. Analyse EDX de Ag@1@TiO₂.

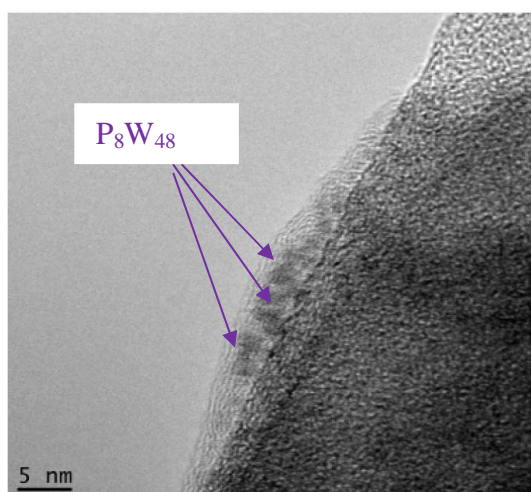


Figure A4-2. Visualisation des molécules individuelles de P₈W₄₈ dans le matériau composite.

A4-2. Préparation des électrodes modifiées utilisées dans ce travail

3 mg de matériau **Ag@TiO₂@1** sont introduits dans 100 μ L d'un mélange eau-éthanol (1:1). Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes. Nous utilisons par la suite les ultrasons pour disperser davantage les particules pendant 5 minutes. 3 à 5 μ L de suspension de ce matériau sont déposés sur une surface d'électrode de carbone vitreux. On laisse par la suite l'ensemble sécher à l'air et à température ambiante pendant 6 heures. Le film obtenu est recouvert de 2 μ L de Nafion et on laisse à nouveau sécher à l'air.

pendant 3 heures. Le même protocole est utilisé pour préparer les électrodes de carbone vitreux modifiées par TiO_2 , **1** et TiO_2 @**1**.

A4-3. Voltamétrie cyclique de P_8W_{48} en diffusion en milieu $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

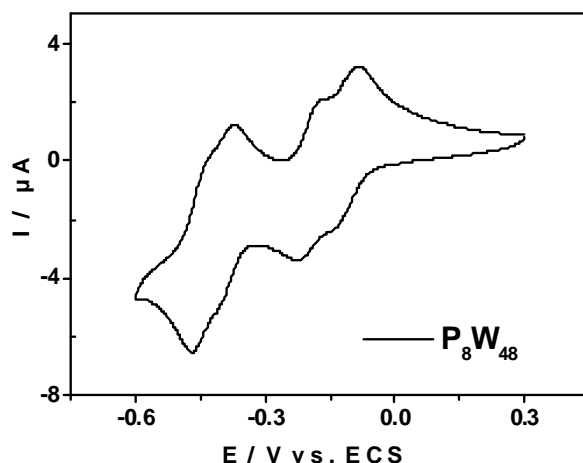


Figure A4-3. CV de P_8W_{48} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ / pH 0,3. Concentration du POM: 0,2 mM. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} .

A4-4. Calibration de l'électrode ECS par rapport à ERH dans $0,1 \text{ M NaOH}$

Pour les mesures en milieu basique, l'électrode a été calibrée par rapport à l'électrode ERH. Pour ce faire, on enregistre le CV à 1 mV.s^{-1} d'un fil de platine plongé dans une solution de $0,1 \text{ M NaOH}$ saturée avec de l'hydrogène très pur. Le potentiel thermodynamique de l'électrode ERH dans ce milieu a été obtenu en considérant la moyenne des deux potentiels pour lesquels le courant est nul (voir figure A4-4). On obtient donc $E(\text{ERH}) = E(\text{ECS}) + 1,01 \text{ V}$.

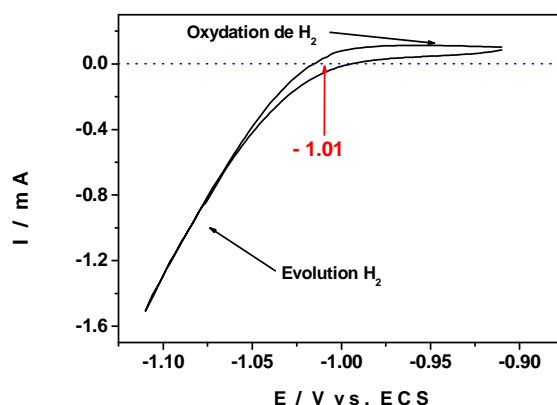


Figure A4-4. Calibration de l'électrode ECS par rapport à l'électrode ERH en milieu $0,1 \text{ M NaOH}$. Electrode de travail : fil de platine. Contre électrode : grille de platine. $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$.

A4-5. Détails pour les calculs en utilisant l'équation de Koutecky-Levich

Les droites de Koutecky-Levich et les paramètres de la R.R.O. peuvent être obtenus à partir de l'équation de Koutecky-Levich ci-dessous :

$$1/j = 1/j_L + 1/j_K = 1/(B\omega^{1/2}) + 1/j_K \quad (1)$$

avec :

$$B = 0.2nF(D_{O_2})^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} \quad (2)$$

$$j_K = nFkC_0 \quad (3)$$

où j (mA.cm⁻²) est la densité de courant mesurée ;

j_K (mA.cm⁻²) est la densité de courant cinétique ou courant de transfert de charge ; elle dépend de la diffusion des espèces et du transfert de charge électronique ;

j_L (mA.cm⁻²) est la densité de courant limite de diffusion ; elle est indépendante du potentiel et dépend uniquement de la vitesse de rotation de l'électrode ω ;

ω est la vitesse de rotation en tr.min⁻¹ (très souvent abrégé rpm pour « revolution per minute » en anglais) ;

n est le nombre d'électrons échangés ;

F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) ;

C_0 est la concentration d'oxygène dans la solution ($C_{O_2} = 1,2 \times 10^{-6}$ mol.cm⁻³) ;

D_0 est le coefficient de diffusion du O₂ ($D_{O_2} = 1,90 \times 10^{-5}$ cm².s⁻¹) ;

ν est la viscosité cinématique de l'électrolyte ($\nu = 0,01$ cm².s⁻¹) ;

k est la constante de vitesse de l'étape limitante du processus de réduction.

D'après les équations (1) et (2), le nombre d'électrons transférés (n) et la densité de courant cinétique (j_K) peuvent être obtenus à partir de la pente et l'interception des droites de Koutecky-Levich ($1/j$ par rapport à $\omega^{-1/2}$).

A4-6. Conditions expérimentales pour la photo-dégradation de l'Acide Orange 7

Les irradiations sous lumière visible, sont réalisées avec une lampe au Xénon de 1000 watts, équipée d'un filtre à infrarouge et un filtre qui laisse passer des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm. La dégradation photocatalytique de l'**AO7** par des hybrides à base de POM a été réalisée en milieu aqueux aéré, ou oxygéné (pH 5,6 ou 1). Une solution d'acide chlorhydrique pH = 1 a été choisie comme milieu réactionnel pour la plupart des études à cause de l'instabilité de **PW₁₂** pour des pH > 1,2. Avant toute irradiation, le matériau catalyseur est dispersé pendant 15 min dans la solution oxygénée ou aérée de l'**AO7** (0,05 mM) à l'aide d'un agitateur magnétique. De même, les irradiations sont faites sous agitation magnétique. A intervalles de temps donnés, on laisse décanter la solution et une partie du liquide surnageant est prélevée afin d'enregistrer les variations spectrales UV-visible de l'**AO7**. Les mesures spectroscopiques sont faites dans des cuves en quartz de 2 mm de trajet optique. Les spectres UV-visible-proche infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Lambda 750 Perkin-Elmer avec une vitesse d'acquisition des spectres de 275 nm/minute.

Conclusion générale



Conclusion générale

L'objectif affiché au début de cette thèse consistait à la recherche de molécules et matériaux pour les applications dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Nous nous sommes principalement appuyés sur la richesse des propriétés électro-catalytiques et photo-catalytiques des polyoxométallates (POMs) qui sont des analogues moléculaires solubles de mélanges d'oxydes métalliques. Ces composés, entièrement minéraux, sont généralement faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants. En tenant compte des différents résultats concernant l'activation électro-catalytique de divers substrats présentés dans cette thèse, nous pouvons considérer que le but recherché a été atteint.

Pour atteindre le but visé, nous nous sommes attelés à vérifier tour à tour les deux hypothèses de travail fixées au début de cette thèse :

1- L'accumulation des centres métalliques dans la structure du POM est bénéfique pour les processus électro-catalytiques nécessitant plusieurs électrons.

Comme matière première, nous avons étudié les composés de type sandwich de la famille Wells-Dawson $[\text{Fe}_2(\text{OH}_2)_2\text{M}_2\text{X}_4\text{W}_{30}\text{O}_{112}]^{n-}$ et $[\text{M}_2(\text{OH}_2)_2\text{Fe}_2\text{X}_4\text{W}_{30}\text{O}_{112}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ et $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ ou As^{V}). Cette étude, qui a combinée des méthodes expérimentales électrochimiques et des calculs théoriques de DFT, nous a permis de montrer que les isomères les plus stables sont ceux pour lesquels les centres Fe^{III} sont localisés en position interne, $[(\text{MOH}_2)_2\text{Fe}_2]$. Les composés contenant les clusters $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2\text{Fe}_2]$ et $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_2\text{Cu}_2]$ ont montré un comportement particulier. En effet, les deux isomères sont réduits à des énergies très similaires que cette isomérisation ne saurait être détectée par des expériences d'électrochimie. De plus, l'électron capté était partagé entre les quatre atomes métalliques du plan équatorial. Cette délocalisation de l'électron, couplée au fait que les POMs substitués par les centres Fe^{III} ou Cu^{II} sont connus pour être de bons catalyseurs pour la réduction des nitrites et de l'oxygène moléculaire, a guidé notre choix pour leur sélection pour la réduction électro-catalytique de ces substrats. Notre hypothèse de départ s'est avérée vérifiée, puisque l'électro-réduction des ions NO_2^- ou du O_2 par ces POMs a lieu au niveau des vagues des centres Fe^{III} , soit à des potentiels relativement positifs. De plus, ces composés ont montré des efficacités catalytiques au moins six fois supérieures à celles de leurs homologues contenant uniquement les centres Fe^{III} .

2- Les propriétés des POMs sont exaltées par leur incorporation dans des matrices du type MOF ou du type polymère liquide ionique.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons, dans un premier temps, étudié par électrochimie et exploré les propriétés électro-catalytiques de cinq matériaux de type POMOFs par rapport à la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (R.E.H.). Ces composés ont montré une bonne activité électro-catalytique vis-à-vis de la R.E.H., avec des potentiels de début effectif de la réaction meilleurs que ceux du platine. Nous avons pu mettre en évidence que le caractère 3D de la structure du POMOF n'était pas le paramètre le plus important pour la R.E.H., mais l'efficacité du matériau était liée au confinement du POM dans cette matrice organique. Nous pensons que le ligand a une influence notable sur les propriétés électro-catalytiques du POMOF. D'autres expériences supplémentaires sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

Dans une seconde partie, nous avons montré que l'association d'un POM avec des matrices liquides ioniques et TiO_2 exaltait ses propriétés photo-catalytiques. Les hybrides obtenus ont démontré une bonne activité photo-catalytique sous lumière visible pour la dégradation d'un colorant toxique (Acide Orange 7). Nous avons pu synthétiser des nanoparticules d'argent pour la première fois sous lumière visible avec ces hybrides à base de POMs sans photo-sensibilisation. De plus, aucun donneur d'électrons externe au matériau n'est utilisé. Les nanoparticules supportées obtenues ont montré une bonne efficacité électro-catalytique pour les réductions du O_2 et des ions NO_3^- en milieu basique et acide, respectivement. Ces nanoparticules d'argent supportées présentent une durabilité pour la réduction du O_2 meilleure que celle du platine supporté sur du Vulcan. En plus, elles présentent une bonne tolérance au méthanol.

En résumé, ces travaux exposés dans cette thèse ouvrent la voie à la conception et à l'application de nouvelles molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement. Sur le plan fondamental, les présentes observations actuelles peuvent être complétées par des études de cinétique rapide (radiolyse pulsée de la plateforme Elyse disponible au sein du Laboratoire de Chimie-Physique) pour élucider les mécanismes des processus catalytiques. Ces travaux continuent dans notre Laboratoire avec des électrolyses préparatrices, suivies d'analyses quantitatives pour pouvoir avoir accès à des informations telles que l'efficacité faradique et le nombre de moles de substrat converti par unité de temps par mole de catalyseur.

Annexe Générale



Annexe générale

Cette partie est consacrée à la description des principales techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

A.G.1. Techniques électrochimiques

A.G.1.1. Voltamétrie cyclique à variation de potentiel linéaire

A.G.1.1.a. Principe de la méthode

La voltammétrie cyclique est une méthode d'étude de la cinétique électrochimique des entités électroactives. Cette méthode permet d'enregistrer au cours d'une seule expérience la courbe d'intensité en fonction du temps, sachant que le temps est lié au potentiel par une relation linéaire selon l'expression :

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{A.G.1})$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (V)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode (V)

v: Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s)

t: Temps (s)

Lorsque le processus de réduction étudié est de la forme: $A + e^- \rightarrow A^\bullet$; le voltamogramme correspondant présente un pic à un potentiel E_p (Figure AG-1a). En effet, si le potentiel est suffisamment positif ($E_i > E^\circ$), on observe uniquement le courant résiduel. Lorsque le potentiel diminue, la vitesse de réduction de A augmente, d'où l'accroissement du courant cathodique. Si la vitesse de disparition de A devient trop grande, alors la concentration à l'électrode s'annule (Figure AG-1b). A partir de ce moment, seul intervient le courant de diffusion qui varie en $1/(\pi Dt)^{1/2}$ en supposant la diffusion linéaire. Il s'ensuit alors une décroissance du courant cathodique avec le temps, donc avec le potentiel E.

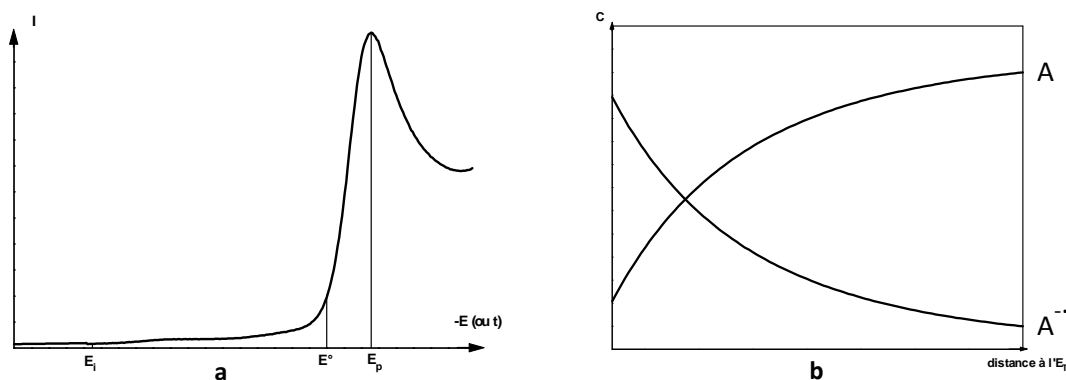


Figure A.G.1. (a) courbe intensité-potentiel; (b) profil des concentrations de A et A^{\bullet} pour des potentiels inférieurs à E_p .

A un potentiel E plus négatif que le potentiel du pic, on peut inverser le sens de balayage du potentiel. On observe ainsi un courant anodique et la courbe $I = f(E)$ correspondant à l'oxydation de A^- en A possède la même allure que la courbe aller (Figure AG-2). L'ensemble de cette technique est appelé voltamétrie cyclique.

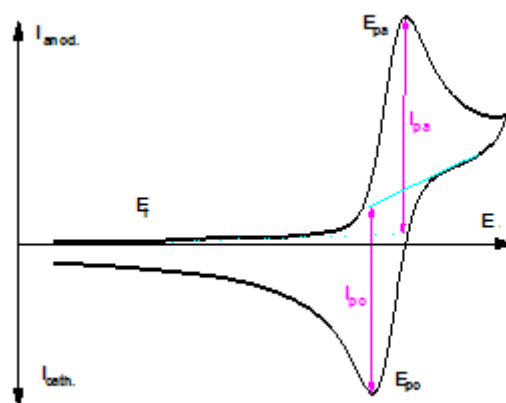


Figure A.G.2. L'allure générale de la courbe de voltamétrie cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

- I_{pa} : Courant de pic anodique (A)
- I_{pc} : Courant de pic cathodique (A)
- E_{pa} : Potentiel de pic anodique (V)
- E_{pc} : Potentiel de pic cathodique (V)
- ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} (V)

- Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible), l'intensité du pic est donné par l'expression:

$$I_p = -2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot D_A^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_A \quad (\text{A.G.2})$$

$$E_{pc} = E^0 - 0,029/n \text{ en V à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{A.G.3})$$

$$E_{pa} = E^0 + 0,029/n \text{ en V à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{A.G.4})$$

$$\Delta E_p = 0,058/n \quad (\text{A.G.5})$$

D_A : Coefficient de diffusion de l'espèce A (cm^2/s)

C_A : Concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte (mole/cm^3)

v : Vitesse de balayage du potentiel (V/s)

S : Surface de l'électrode (cm^2)

n : Nombre d'électrons par molécule oxydée ou réduite

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, la réaction est un transfert de charge contrôlé par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagnée d'une adsorption.

A.G.1.1.b. Avantage de la méthode

La technique d'analyse électrochimique (voltamétrie cyclique) peut être utilisée pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Elle est très utile pour la détermination des potentiels redox. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

A.G.1.2. La coulométrie à potentiel contrôlé

La coulométrie est une méthode d'électrolyse qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant de la charge qui a traversé le système pour sa transformation électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible

que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%.

Quand cette condition est remplie, on peut, après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, Q_T , trouver la quantité de substance cherchée, directement reliée à Q_M . La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation:

$$Q_T = Q_M + Q_R \quad (\text{A.G.6})$$

où

Q_M : Quantité d'électricité dépensée pour la molécule.

Q_R : Quantité d'électricité résiduelle.

A.G.1.2.1. Principe de la méthode

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée m est liée à la quantité d'électricité Q mise en jeu par les lois de Faraday:

$$m = (A.Q) / nF \quad (\text{A.G.7})$$

avec

A : la masse atomique de l'élément à doser.

n : le nombre d'électrons mis en jeu par molécule.

F : la constante de Faraday.

La mesure de Q permet d'atteindre l'un des trois paramètres m , A ou n (à la condition de connaître les deux autres).

La coulométrie peut donc être utilisée pour déterminer :

- le nombre d'électrons échangés (n) en opérant sur une masse connue de substrat.
- la masse du substrat (m) si le nombre d'électrons échangés est connu.

A.G.1.3. Electro-catalyse

Avant de parler de l'électro-catalyse, il est nécessaire de la distinguer de la catalyse. En catalyse, l'élément catalytique est en solution, en électro-catalyse, cet élément est immobilisé à la surface d'une électrode, les mêmes distinctions peuvent être faites entre la photo-catalyse

et la photo-électro-catalyse. Dans cette thèse, par abus de langage, nous avons utilisé le terme électro-catalyse de façon générale (catalyseur en solution ou immobilisé sur l'électrode).

L'électro-catalyse peut être définie comme étant l'accélération d'une réaction d'électrode par une substance adsorbée qui n'est pas consommée. L'électro-catalyse se caractérise par l'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques et par les propriétés du système à la surface de l'électrode. L'électro-catalyse est classée dans la catalyse hétérogène car au moins une étape de la réaction électrochimique se passe à l'interface électrode-solution. On attend d'un électro-catalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension faible donnée, une forte activité pour la réaction considérée.

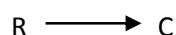
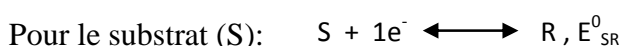
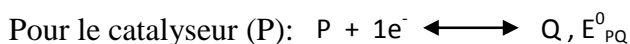
Une activité catalytique importante est observée si le catalyseur possède une grande surface active accessible. L'électro-catalyse peut-être désignée comme le résultat d'un échange d'électrons à l'interface électrode-solution entre l'élément catalytique en phase hétérogène et le substrat en solution, avec régénération du catalyseur à la fin de la réaction.

Mécanisme:

De manière générale, le gain ou la perte d'électrons par une molécule s'effectue par une succession de plusieurs étapes réactionnelles élémentaires électrochimiques et chimiques. L'étude théorique de phénomènes catalytiques repose sur l'adoption de tels schémas réactionnels simplifiés. En électrochimie moléculaire, les réductions électrochimiques peuvent, dans ce contexte, se résumer par les schémas réactionnels ci-dessous.

Un électro-catalyseur réduit (Q) réagit avec un ou plusieurs substrats (S) pour donner un intermédiaire, qui donne le produit de la réaction (C) tout en régénérant le catalyseur.

En électrochimie, les réductions électrochimiques peuvent se résumer par les schémas réactionnels suivants:



L'effet catalytique traduit l'interaction entre le substrat et le catalyseur réduit avec régénération du catalyseur.

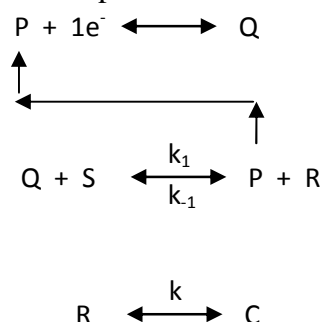


Pour que cette réaction soit thermodynamiquement possible (dans le sens de la gauche vers la droite), l'enthalpie libre molaire standard de la réaction doit être négative. Cette condition s'exprime par l'inéquation:

$$E_{PQ}^0 < E_{SR}^0, E_{SR}^0 \text{ étant le potentiel standard du couple S/R.}$$

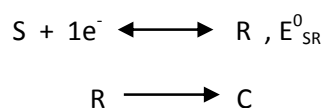
La réaction globale peut se traduire par une succession de deux réactions élémentaires: le premier repose sur la possibilité d'existence de transferts électroniques en solution et le second sur la formation de composés d'addition.

Le premier peut se représenter sous cette forme:



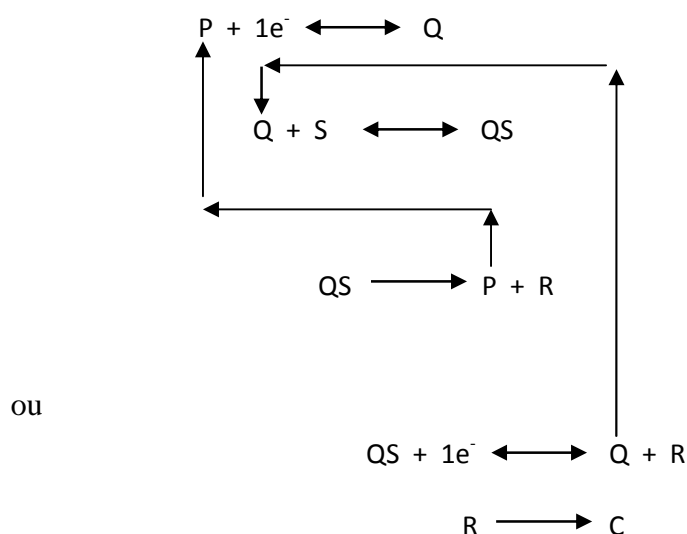
Avec k_1 , k_{-1} et k , les vitesses des réactions respectives.

La réduction du substrat s'effectue selon les réactions suivantes:



Dans ces réactions, le catalyseur joue le rôle d'un relais d'électrons entre l'électrode et la solution où il échange un électron avec un substrat au cours d'une réaction directe d'oxydoréduction. Ce type de catalyse est appelé **catalyse redox**.

Le deuxième schéma réactionnel s'écrit :



La forme réduite du catalyseur forme avec le substrat un intermédiaire réactionnel QS qui, étant relativement instable, se décompose après avoir été réduit à l'électrode ou en solution, en régénérant la forme oxydée P du catalyseur. Quant à la réduction du substrat, elle s'effectue selon le mécanisme électrochimique-chimique. Une catalyse de ce type est qualifiée de catalyse chimique.

Avantages de l'électro-catalyse:

Forte activité, l'économie du catalyseur, pas de problème de séparation entre le catalyseur et le produit formé en fin de réaction, le caractère 3D du film déposé qui permet d'avoir une surface active grande, d'augmenter la cinétique de la réaction.

Le défi majeur de l'électro-catalyse est de trouver des systèmes qui permettent de faire des transferts d'électrons et de protons multiples tout en gardant leur efficacité.

A.G.1.4. Appareillage

A.G.1.4.a. La cellule électrochimique

La cellule électrochimique, de forme conique, permet de faire plonger trois électrodes dans l'électrolyte support. Ces trois électrodes sont :

- L'électrode de travail fixe: disque de carbone vitreux ou plaque de carbone vitreux.
- L'électrode de référence: électrode au calomel saturé (ECS).
- La contre-électrode: plaque ou fil de platine.

L'électrode de référence se trouve dans un compartiment contenant l'électrolyte support, séparée du compartiment de la solution à étudier par un fritté de faible porosité.

La contre-électrode plonge dans l'électrolyte support et peut être séparée du compartiment principal par un fritté de porosité moyenne.

A.G.1.4.b. Le potentiostat

L'appareillage électronique proprement dit se compose d'un potentiostat EG & G 273A comprenant un générateur de tension qui permettent d'imposer la différence de potentiel voulue entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, le potentiel de cette dernière état constant.

Il est à noter que le courant ne circule pas entre ces deux électrodes mais entre l'électrode de travail et la contre-électrode, évitant ainsi la polarisation de l'électrode de référence.

Le système est piloté par ordinateur grâce au logiciel M270, qui permet de faire varier le potentiel entre une valeur initiale E_i (généralement choisie de telle sorte qu'aucune substance de la solution ne réagisse) et une valeur finale E_f en passant par un point appelé vertex (ou potentiel d'inversion) où le sens de balayage des potentiels est inversé. Il est aussi possible de régler la vitesse de balayage (exprimée en $V.s^{-1}$) ou de cycler plusieurs fois sur la même plage de potentiel.

A.G.2. Caractérisations spectroscopiques UV-visible-proche IR

Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'une molécule par excitation par un rayonnement électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon. Dans l'état fondamental, un atome ou une molécule se trouve dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire que tous les électrons sont répartis sur des orbitales atomiques de plus basse énergie avec pas plus de deux électrons par orbitale.

Le principe du spectromètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible:

- lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) ;
- lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (visible).

Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et finalement un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Par passage d'un rayonnement UV ou visible au travers d'un échantillon, on peut obtenir une courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde. L'absorption est exprimée par la loi de Beer- Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{A.G.8})$$

avec

A: absorption ou densité optique, sans unité.

ε : coefficient d'extinction molaire, en $\text{cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{L}$.

C: concentration de la substance, en mol.L^{-1} .

l: longueur du trajet optique, en cm.

Les spectres UV-visible-proche IR sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Lambda 750 Perkin-Elmer avec une vitesse d'acquisition des spectres de 275 nm/minute.

Pour les analyses à l'état solide, on ajoute à des spectrophotomètres classiques une sphère d'intégration et la technique est appelée en ce moment spectroscopie de réflectance diffuse (SRD). Les spectres en réflectance diffuse ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 1050 équipé d'une sphère d'intégration de 150 mm et d'un détecteur InGaAs. Environ 20 mg de poudre sont nécessaires pour faire l'analyse. La vitesse d'acquisition des spectres est de 275 nm/minute pour chaque échantillon.

A.G.3. La spectroscopie des photo-électrons induits par rayons X (SPX ou XPS en anglais pour *X-Ray photoelectron spectroscopy*)

Le principe de la spectroscopie photo-électronique X (abrégé dans ce travail SPX) repose sur l'irradiation d'un échantillon par des rayons X monochromatiques et peu énergétiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photo-électrique. Les atomes de surface émettent des photo-électrons dont l'énergie cinétique est reliée à leur énergie de liaison, avant éjection, sur leurs orbitales atomiques de cœur ou de valence. Comme cette énergie varie avec la nature, l'environnement chimique et le degré d'oxydation de l'atome émetteur, l'analyse spectrale à haute résolution de l'émission photo-électrique constitue une analyse élémentaire décrivant la nature chimique des atomes de surface.

A.G.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie **électronique en transmission** (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de x 5 000 000.

Le microscope électronique en transmission (MET) fonctionne selon le principe d'un microscope optique: un faisceau de particules est observé après avoir traversé et interagi avec un échantillon. Pour le microscope optique, le faisceau incident est composé de photons et pour le MET d'électrons. L'utilisation d'un faisceau d'électrons conduit à l'utilisation, au sein du MET, de lentilles électromagnétiques (et non pas de lentilles traditionnelles comme pour le microscope optique) et d'un vide secondaire nécessaire à cause des interactions fortes entre les électrons et la matière.

Le MET est composé de trois éléments principaux: la colonne électronique, le système de vide et les éléments électroniques (lentilles de focalisation et de déflexion du faisceau, générateur à haute tension d'électrons).

A.G.5. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EDX)

Associée au MET, les analyses EDX sont exploitées pour réaliser une microanalyse chimique de l'échantillon. Ainsi, quand le spot électronique du faisceau incident tape une microsurface de l'objet, chaque atome du microvolume sous-jacent peut émettre un spectre de rayons X avec ses raies caractéristiques. La capture et le traitement des rayons X permettent une analyse en énergie (keV) des raies ce qui conduit à l'identification des atomes présents dans la zone pointée par la sonde. Il va donc être possible pour chaque zone pointée de tracer un spectre dispersif avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. L'interprétation des spectres est facilitée par une base de donnée qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit. Il est possible moyennant des calculs complexes de connaître les quantités respectives des différents éléments analysés.

A.G.6. Diffraction des rayons X (DRX)

Principe:

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule dite loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{A.G.9})$$

avec

d_{hkl} : distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) ;

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

λ : longueur d'onde des rayons X.

La position des pics de diffraction permet d'identifier la composition métallique de l'échantillon. Les phases cristallines présentes peuvent être déterminées grâce aux fiches éditées par le « Joint Committee of Powder Diffraction Standards » (JCPDS) disponibles dans le système informatique qui contrôle le diffractomètre.

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet d'accéder à la taille des cristallites (d_v) selon l'équation de Scherrer :

$$\beta_{1/2} = \frac{k \lambda}{d_v \cos \theta} \quad (\text{A.G.10})$$

avec d_v , la taille apparente des particules (en Å),
 k , le facteur de forme, égal à 1 (en pratique c'est la longueur intégrale et la largeur à mi-hauteur),
 $\beta_{1/2}$, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians),
 λ , la longueur d'onde du rayonnement X incident (1,5418 Å),
 θ , l'angle entre le rayonnement X incident et la perpendiculaire au plan de diffraction, soit l'angle de Bragg (en radians).

On peut ainsi déterminer la taille des cristallites :

$$d_v = \frac{k \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (\text{A.G.11})$$

A.G.7. Spectrométrie de masse couplée à l'Electrochimie (en abrégé *DEMS* en anglais pour *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*)

La spectrométrie de masse est fondée sur la mesure en phase gazeuse du rapport masse / nombre de charge (m/z), d'ions positifs ou négatifs obtenus à partir de la substance à analyser. Les ions formés dans la source de l'appareil sont accélérés puis séparés par un analyseur avant d'atteindre le détecteur. Le spectre de masse obtenu représente l'abondance relative des différentes espèces ioniques présentes en phase gazeuse. La spectrométrie de masse donne accès à :

- la masse des molécules ;
- des informations structurales grâce à des fragmentations.

La technique DEMS est utilisée pour obtenir une information en ligne sur les produits gazeux formés pendant la réaction électrochimique ayant lieu à la surface de l'électrode de travail. La cellule électrochimique est séparée du spectromètre de masse par une membrane polymère très fine (en PTFE). Le spectromètre de masse utilisé est un quadripôle commercial.

A.G.8 Microbalance à cristal de quartz (MCQ) couplée in situ à l'électrochimie

La microbalance à cristal de quartz couplée in situ à l'électrochimie permet d'étudier les phénomènes interfaciaux ayant lieu sur des surfaces ou dans des films très minces. La MCQ est constituée d'un quartz piézoélectrique pris en sandwich entre deux électrodes qui sont généralement mises en contact avec le cristal de quartz par dépôt sous vide d'une couche de métal ou de carbone sur chaque face du cristal. Le cristal de quartz est utilisé pour induire un champ électrique oscillant perpendiculaire à la surface du quartz. Un schéma de la cellule électrochimique respective est montré dans la figure AG-3.

Ce champ induit des oscillations mécaniques du cristal. Les réactions se déroulant en surface ont une incidence directe et provoquent des changements sur la fréquence de résonance du cristal oscillant. La fréquence fondamentale du quartz varie, généralement entre 2 et 20 MHz, suivant l'épaisseur du cristal. Le changement de fréquence, Δf , est relié au changement de masse par l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f = - 2 \Delta m n f_0^2 / A (\mu\rho)^{1/2} \quad (\text{AG12})$$

où

n est le nombre harmonique de l'oscillation ;

f₀ est la fréquence fondamentale du cristal ;

A est la surface active du quartz oscillant ;

μ est l'élasticité du quartz ;

ρ est la densité du quartz.

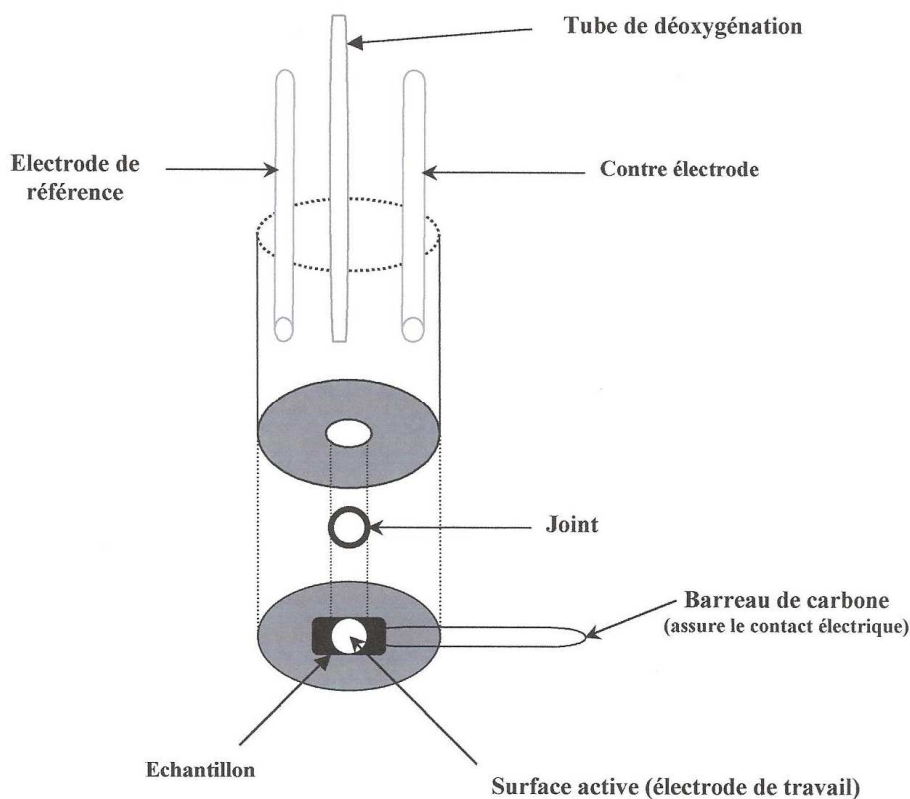


Figure A.G.3. Cellule électrochimique ayant servie pour les études de MCQ couplées à l'électrochimie.

A.G.9 Autres techniques et appareillage utilisés

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) Nicolet Magna 550 en utilisant la technique des pastilles de KBr pressées.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un spectromètre Bruker 360 MHz. CDCl_3 et CD_3OD ont été utilisés comme solvants deutérés (10 mg / 0,6 mL).

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été recueillies sur les appareils Q600 SDT de TA Instruments. Une vitesse de chauffage de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a été utilisée sous argon dans la plage de température allant de $16\text{ }^\circ\text{C}$ à $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Un spectromètre commercial Brookhaven équipé d'un laser fonctionnant à l'état solide à 532 nm a été utilisé pour les mesures de la diffusion statique de la lumière (DSL). Les expériences DSL ont été effectuées à 25 °C à des angles de diffusion entre 20 et 50°, à intervalles de 2°.

Références bibliographiques

- (1) Bard, A. J. ; Faulkner, L. R.; Electrochimie: Principes, Méthodes et applications, Masson, 1983.
- (2) Sauerbrey, G. ; *Zeitschrift für Physik* **1955**, 155, 206.
- (3) Lincot D, L. ; Pauporté. T., *Microbalance à cristal de quartz*. Techniques de l'ingénieur Méthodes électrochimiques, 2006. **base documentaire : TIB388DUO** (ref. article : p2220).
- (4) Shirley, D. A.; *Physical Review B* **1972**, 5, 47, 89.
- (5) Biboum, N. R. ; Polyoxométallates et chimie verte : molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement, Thèse de Doctorat de l'Université Paris Sud, 2011.
- (6) Hillier, J; Baker, R.F.; *J. Appl. Phys.* **1944**, 15, 663

Résumé / Abstract



Résumé

Le présent travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules et matériaux à base de polyoxométallates (POMs) pour des applications dans les domaines de l'énergie et l'environnement. Dans le domaine de l'environnement, notre choix s'est porté sur la transformation électro-catalytique et photo-catalytique des espèces polluantes comme les oxydes d'azote et les colorants azoïques toxiques comme l'Acide Orange 7. Pour ce qui concerne le domaine de l'énergie, nous nous sommes focalisés sur des systèmes électro-catalytiques pour la production de l'hydrogène (combustible à fort pouvoir calorifique) et pour la réduction du di-oxygène (intérêt dans le fonctionnement des piles à combustibles). Ces réactions nécessitent généralement plusieurs électrons pour se produire, c'est pour cette raison que notre choix s'est porté sur les catalyseurs à base de POMs. En effet, les POMs sont capables de stocker, puis de restituer, un grand nombre d'électrons sans changer de structure.

Dans la première partie, divers POMs qui prennent en sandwich plusieurs métaux de transition sont synthétisés et caractérisés par des méthodes expérimentales (voltamétrie cyclique, coulométrie, microbalance) et théoriques (calculs DFT). Ces composés montrent une très bonne activité électro-catalytique pour la réduction des substrats tels que les oxydes d'azote, le di-oxygène et le peroxyde d'hydrogène.

Dans la seconde partie, des matériaux aux propriétés améliorées sont synthétisés par incorporation de POMs dans des matrices tels que les réseaux moléculaires de type MOF (Metal Organic Framework) et dans les polymères liquides ioniques. L'association avec un semi-conducteur comme le TiO_2 est aussi considérée. Les matériaux obtenus sont caractérisés par diverses techniques : infrarouge à transformée de fourrier, électrochimie, spectroscopie en réflectance diffuse, analyse thermogravimétrique, diffraction de rayons X, spectroscopie de photo-électrons X, microscopie électronique en transmission. Les matériaux à base de POMs et de MOFs sont très performants pour la réduction électro-catalytique des protons, avec des potentiels de début effectif de la réaction, meilleurs que ceux des électrodes de platine. Les hybrides à base de POMs, de polymères liquides ioniques et du TiO_2 sont photo-sensibles sous lumière visible, contrairement à leurs composants. Ils démontrent une bonne activité vis-à-vis de la dégradation de l'Acide Orange 7. De plus, le composite obtenu par photo-déposition de nanoparticules d'argent sur ces matériaux présente de bonnes performances électro-catalytiques comme cathode pour la réduction du O_2 et du NO_3^- .

Mots clés : polyoxométallates, calculs DFT, électro-catalyse, réaction d'évolution de l'hydrogène, réaction de réduction de l'oxygène, oxyde d'azotes, matériaux, photochimie.

Abstract

The present work concerns the synthesis and characterisation of new polyoxometalate (POM)-based molecules and materials for applications in energy and environment matters. As far as the environment is concerned, our efforts involved the electro-catalytic and photo-catalytic transformation of pollutants such as nitrogen oxides and recalcitrant azo dyes like Acid Orange 7. As for the domain of energy, we focused on electro-catalytic systems aimed at producing dihydrogen (a high calorific power fuel) and at reducing dioxygen (an important reagent in fuel cells). These reactions usually require several electrons in order to take place, which led us to choose POM-based catalysts. In fact, POMs are capable of stocking and returning an important number of electrons without changing their structure.

In the first part, several POMs in which different transition metals are sandwiched in the equatorial plane of the molecular scaffold are synthesised and characterised by experimental (cyclic voltammetry, coulometry, microbalance) et theoretical (DFT calculations) methods. These compounds have shown a very good electro-catalytic activity towards the reduction of substrates such as nitrogen oxides, dioxygen and hydrogen peroxide.

In the second part, some materials exhibiting improved properties are synthesised through the incorporation of POMs in matrices like Metal Organic Framework (MOF)-type molecular networks and ionic liquid polymers. The association with a semi-conductor such as TiO_2 has also been considered. The materials obtained were characterised by several techniques: Fourier transform infrared spectroscopy, electrochemistry, diffuse reflectance spectroscopy, thermogravimetric analysis, X ray diffraction, X ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy. The POM and MOF-based materials are very performing for the electro-catalytic reduction of protons, having onset potentials better than those exhibited by platinum electrodes. The hybrids consisting of POMs, ionic liquid polymers and TiO_2 are photo-sensitive under visible light, unlike each component taken individually. They have shown a good activity towards the degradation of Acid Orange 7. In addition, the composite obtained by photo-deposition of silver nanoparticles on these materials exhibits a good electro-catalytic performance as a cathode for the reduction of O_2 and NO_3^- .

Keywords: polyoxometalates, DFT calculations, electro-catalysis, hydrogen evolution reaction, oxygen reduction reaction, nitrogen oxides, materials, photochemistry.